Effets de la température et de l'irradiation sur le comportement du 14C et de son précurseur 14N dans le graphite nucléaire. Etude de la décontamination thermique du graphite en présence de vapeur d'eau.

Gwennaëlle Silbermann

N° d'ordre 168-2013
LYCEN – T 2013-12

Thèse

présentée devant

l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale de Physique et d'Astrophysique

pour l'obtention du

DIPLÔME de DOCTORAT
Spécialité : Physico-chimie des Matériaux

(arrêté du 7 août 2006)

par

Gwennaëlle SILBERMANN

Effets de la température et de l'irradiation sur le comportement du ^{14}C et de son précurseur ^{14}N dans le graphite nucléaire. Etude de la décontamination thermique du graphite en présence de vapeur d'eau.

Soutenue le 15 Octobre 2013
devant la Commission d'Examen

Jury :

M.	S.E.	Donnelly	Examinateur
M.	G.	Laurent	Encadrant
M.	S.	Lucas	Rapporteur
Mme.	N.	Moncoffre	Directrice de thèse
M.	P.	Rairoux	Président du jury
M.	J-N.	Rouzaud	Examinateur
M.	P.	Simon	Rapporteur
Mme	N.	Toulhoat	Co-Directrice de thèse

N° d'ordre 168 - 2013

Thèse

présentée devant

l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale de Physique et d'Astrophysique

pour l'obtention du

DIPLÔME de DOCTORAT

Spécialité : Physico-chimie des Matériaux

(arrêté du 7 août 2006)

par

Gwennaëlle SILBERMANN

Effets de la température et de l'irradiation sur le comportement du ^{14}C et de son précurseur ^{14}N dans le graphite nucléaire. Etude de la décontamination thermique du graphite en présence de vapeur d'eau.

Soutenue le 15 Octobre 2013
devant la Commission d'Examen

Jury :

M.	S.E.	Donnelly	Examinateur
M.	G.	Laurent	Encadrant
M.	S.	Lucas	Rapporteur
Mme.	N.	Moncoffre	Directrice de thèse
M.	P.	Rairoux	Examinateur
M.	J-N.	Rouzaud	Examinateur
M.	P.	Simon	Rapporteur
Mme.	N.	Toulhoat	Co-Directrice de thèse

« Savoir écouter, c'est posséder, outre le sien, le cerveau des autres »

Léonard de Vinci

Je remercie …

… tout d'abord **Bernard Ille** et **Guy Chanfray**, directeurs de l'IPNL, pour m'avoir accueillie au sein de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et mes plus sincères remerciements à **Nathalie Moncoffre**, **Nelly Toulhoat** et **Nicolas Bérerd**. Vous m'avez accompagné depuis mes stages de Master jusque dans cette grande aventure qu'a été ma Thèse. Je vous remercie pour m'avoir fait confiance et m'avoir tant apporté que ce soit sur le plan scientifique ou personnel. Votre encadrement sans faille, vos compétences scientifiques, votre franchise, votre dynamisme et votre gentillesse m'ont permis d'évoluer pendant ces trois dernières années et de me dépasser dans les moments les plus durs de la rédaction. Je garderai toujours d'excellents souvenirs de tout ce temps passé avec vous au laboratoire, à l'accélérateur et dans les nombreuses conférences où j'ai pu vous accompagner.

Je remercie le **Centre d'Ingénierie de Déconstruction et ENvironnement d'EDF** pour avoir co-financé cette thèse et j'adresse tout particulièrement mes remerciements à **Gérard Laurent** pour son encadrement scientifique. Je vous remercie pour m'avoir fait confiance et donné la possibilité de travailler sur ce sujet qui m'aura tant passionné. Merci également pour la grande disponibilité dont vous avez fait preuve pour répondre à mes nombreuses questions et pour vos conseils et votre soutien jusque dans l'après thèse. Je tiens également à remercier **Laurent Petit**, d'EDF R&D, pour son implication dans ce travail de thèse.

Je remercie **Stéphane Lucas** et **Patrick Simon** pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Merci pour les échanges que nous avons eu et qui ont contribué au mûrissement de ce travail. Je pense également à **Patrick Rairoux**, président du jury de thèse et **Steve Donnelly**, membre du jury. Je vous remercie pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour les échanges constructifs que nous avons eus lors de la soutenance.

Le contenu de ce manuscrit est le résultat de nombreuses collaborations.

Je remercie tout d'abord **Jean-Noël Rouzaud**, **Mohamed-Ramzi Ammar** et **Damien Deldique** qui m'ont initié aux analyses par microspectroscopie Raman et m'ont permis de réaliser des clichés en microscopie électronique à transmission. C'est toujours avec une grande joie que je suis venue maniper avec vous dans cette ambiance conviviale. Merci d'avoir partagé avec moi votre savoir et savoir-faire qui ont contribué sans nul doute à l'avancée de ce travail.

Je remercie ensuite **Louis Raimbault** pour ses analyses par microsonde ionique. Malgré les caprices de la machine, vous avez essayé de répondre autant que possible à nos nombreuses sollicitations. Votre expérience a permis d'obtenir de beaux résultats.

L'équipe de Science et Surface a fortement participé aux analyses présentées dans ce manuscrit. Je remercie **Jacques Brissot**, **Julien Amalric** et **Brigitte Georges** pour les analyses par microsonde ionique et **Carol Grossiord** pour la spectrométrie de photoélectrons. Je remercie également le reste de l'équipe pour leur sympathique accueil.

J'adresse également mes remerciements à **Philippe Sainsot** pour les mesures d'interférométrie optique. Merci pour ton accueil toujours sympathique, ta grande disponibilité et ton aide pour améliorer la méthodologie de dépouillement des résultats.

Je remercie également **Ian Vickridge** pour son aide dans l'exploitation des mesures par réactions nucléaires, grâce à son logiciel SPACES. Je vous remercie pour tout le temps que vous m'avez accordé pour m'expliquer le fonctionnement de ce logiciel et pour votre aide dans le dépouillement des mesures. Cela a été une étape importante de ma thèse.

Je remercie l'ensemble des membres du service faisceau d'ions de l'IPNL. Merci à **Christophe Peaucelle** pour nous avoir aidé à améliorer la cellule d'irradiation. Merci à **Alain Gardon**, **Clément**

Bernard, **Raphael Fillol**, **Yves Champelovier** et **Jean-Michel Solbès** pour la réalisation des faisceaux d'ions. Un grand merci pour votre aide, votre bonne humeur et votre disponibilité au cours de ces nombreuses heures passées en votre compagnie. Je n'oublierai pas de remercier **Angela Perrat-Mabilon**. Mille mercis pour toutes ces implantations pas toujours évidentes que tu as réalisées, et pour ces heures passées à faire de la microscopie électronique à balayage. J'ai énormément apprécié travailler et discuter avec toi.

Je remercie l'ensemble des **collègues du groupe de travail R&D Graphite** pour les discussions enrichissantes que nous avons constamment partagées et pour les moments conviviaux passés en leur compagnie.

Je remercie également **Yann Le Gall** pour les implantations de secours réalisées à la toute fin de ma thèse, lorsque celles-ci ne pouvaient être faites à l'IPNL. Merci également à **Guy Raffin** pour nous avoir aidé à mettre en place les analyses par microchromatographie en phase gazeuse.

Je remercie l'ensemble des permanents du groupe Aval du Cycle Electronucléaire ; **Clotilde Gaillard** et **Yves Pipon** pour toutes ces discussions, conseils et joyeux moments passés ensemble. **Nathalie Millard-Pinard** et **Stéphane Gavarini** pour leur sympathie.

Merci à **Clément Chauvet** pour avoir répondu à tous mes problèmes informatiques, à **Sylvie Flores** pour sa bienveillance et sa rapidité pour répondre à nos demandes et à la joyeuse **équipe de l'administration** pour leur aide.

Je tiens à remercier l'ensemble des doctorants du groupe ACE que j'ai côtoyés. **Claire-Emilie Vaudey** pour son initiation à la problématique du graphite nucléaire, **René Bès** pour son accueil dans le bureau 415 et pour m'avoir convertie à Origin. Je remercie **Gaëlle Gutierrez** pour son soutien et ses découvertes œnologiques et zythologiques ! Je remercie mes supers co-bureau **Benoît Marchand** et **Mehdi Gherrab** ; Je ne garderai que de bons souvenirs de ces journées au labo dans le bureau 415 ! Oui nous avons travaillés, mais nous avons également beaucoup rigolé et surtout nous nous sommes soutenus. Merci à tous les deux. Je remercie également la fine équipe « graphite » avec tout d'abord **Maël Le Guillou** ; que de bons moments passés en manip ou en conférence avec toi, que de discussions fructueuses sur le graphite et que d'entre aide et de rigolades ! mais aussi **Antoine Blondel** avec qui j'ai partagé de nombreuses heures que ce soit en manip ou en conférence et avec qui j'ai eu le plaisir de débattre pendant trois ans. Parmi les petits nouveaux de l'équipe, je commencerai par remercier sincèrement **Nicolas Galy** ; Merci pour l'aide que tu m'as apporté des dernières expériences de la thèse jusqu'au thermocollage du manuscrit ! Je te souhaite de réaliser une belle thèse. Je souhaite également bon courage à **Guillaume Victor** et **Jeoffrey Baillet**.

Je remercie également les doctorants, anciens doctorants et post-doctorants de l'IPNL avec qui j'ai passé tant de temps au laboratoire et en dehors. Tout d'abord **Julien** et **Maxime** pour leur présence de chaque instant, mais aussi **Jérémie, Laure, Hugues, Sébastien, Louis, Robin, Pierre-Alexandre, Jean-Baptiste, Martin, Guillaume, Victor, Anne-Laure et Arnaud.**

Je remercie également **ma famille, ma belle-famille et mes amis** pour leur soutien même s'ils ne comprenaient pas toujours ce que je faisais.

Enfin je terminerai en remerciant les personnes qui me sont les plus chères. Merci à **mes parents** qui depuis toujours m'encouragent et me font aller de l'avant. Je ne serai jamais arrivée jusqu'ici sans eux. Merci à **ma sœur** pour tout le temps passé à relire mes chapitres et pour ses encouragements. Merci à **mon conjoint** pour sa compréhension, sa patience, ses encouragements et son aide. Merci d'être à mes côtés. Cette thèse est aussi un peu la vôtre et je vous la dédie.

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. François-Noël GILLY**
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe LALLE
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur Germain GILLET
Secrétaire Général	M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Administrateur provisoire : M. le Professeur G. KIRKORIAN
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA.
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. FARGE

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. le Professeur F. De MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. FLEURY
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme le Professeur H. PARROT
Département GEP	Directeur : M. N. SIAUVE
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : Mme S. FLECK
Département Sciences de la Terre	Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. COLLIGNON
Observatoire de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. P. FOURNIER
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. C. VITON
Institut Universitaire de Formation des Maîtres	Directeur : M. R. BERNARD
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : Mme la Professeure V. MAUME-DESCHAMP

Liste des acronymes

AIEA: Agence Internationale de l'Energie Atomique
ANDRA: Agence Nationale pour la gestion de Déchets Radioactifs
ASN: Autorité de Sûreté Nucléaire
ATG: Analyse Thermo-Gravimétrique
BTS: Bloc Tubulaire Supérieur
BU1: Bugey 1 (réacteur)
CEA: Commissariat à l'Energie Atomique
CHA1: Chinon A1 (réacteur)
CHA2: Chinon A2 (réacteur)
CHA3: Chinon A3 (réacteur)
CIDEN: Centre d'Ingénierie de Déconstruction et Environnement
CIFRE: Convention Industrielle de Formation par la Recherche
DRX: Diffraction des rayons X
EDF: Electricité De France
FA-VL: Faible Activité - Vie Longue
HOPG Highly Oriented Pyrolytic Graphite
IPNL: Institut de Physique Nucléaire de Lyon
MCNPX: Monte Carlo N-Particle eXtended
MEB: Microscopie Electronique à Balayage
MET: Microscopie Electronique à Transmission
MIP: Modèle d'Inventaire Prévisionnel
NRA: Nuclear Reaction Analysis
PA: Produit d'Activation
PWR: Pressurized Water Reactor
REP: Réacteur à Eau Pressurisée
RN: Radionucléide
SCI: Stockage en Couverture Intacte
SCR: Stockage en Couverture Remaniée
SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry
SLA1: Saint-Laurent A1 (réacteur)
SLA2: Saint-Laurent A2 (réacteur)
SRIM: Stopping and Range of Ions in Matter
TEL: Transfert d'Energie Linéique
TFA: Très Faible Activité
ToF-SIMS: Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry
UNGG: Uranium Naturel Graphite Gaz
µGC-MS: microchromatographie en phase gaz - Spectrometrie de Masse
XPS: X-ray Photoelectron Spectrometry

Résumé

Le démantèlement des neufs réacteurs UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz) génèrera en France environ 23 000 tonnes de déchets radioactifs graphités de faible activité à vie longue. La gestion appropriée de ces déchets nécessite d'avoir au préalable déterminé le plus précisément possible leur inventaire radiologique et de disposer de données fiables sur la localisation et la spéciation des radionucléides (RN). Le ^{14}C a été identifié comme RN d'intérêt pour le stockage en raison de (i) son inventaire initial important et (ii) du risque de présence d'une fraction organique mobile dans l'environnement, lors de la phase de stockage. Afin de préciser l'inventaire radiologique du ^{14}C, EDF à mis en place une méthode d'identification calcul-mesure qui ne permet cependant pas de comprendre les mécanismes à l'origine des relâchements mis en évidence par ce calcul. Il est donc nécessaire de disposer de données expérimentales sur les effets de la température et/ou de l'irradiation sur le comportement en réacteur du ^{14}C et de ses précurseurs ^{13}C ou ^{14}N. Ces données permettront d'une part de consolider l'inventaire en ^{14}C et d'autre part, d'optimiser les procédés de décontamination sélective du graphite irradié avant son stockage.

A ce titre, l'objectif de la thèse CIFRE, réalisée en partenariat avec EDF, est de mettre en œuvre des études expérimentales permettant en premier lieu de simuler et d'évaluer l'impact de la température, de l'irradiation et de la corrosion radiolytique du graphite sur le comportement migratoire en réacteur du ^{14}C et de son précurseur azote. Les données ainsi acquises sont intégrées dans la deuxième partie de mon travail consacré à l'étude d'un procédé de décontamination thermique du graphite en présence de vapeur d'eau.

La démarche expérimentale consiste à simuler respectivement la présence de ^{14}C et de ^{14}N par implantation ionique de ^{13}C et d'azote (^{14}N ou ^{15}N) dans un graphite de rondin SLA2. Cela permet de s'affranchir des contraintes liées à l'étude d'échantillons radioactifs et de réaliser des études paramétriques du comportement migratoire des espèces implantées, difficiles à mettre en œuvre sur du graphite irradié.

Cette étude montre que dans la gamme de températures du graphite en réacteur (100 – 500°C) et en absence de corrosion radiolytique, le ^{13}C est stable thermiquement quel que soit l'état de structure du graphite. En revanche, les expériences d'irradiation du graphite chauffé à 500°C au contact d'un gaz représentatif du caloporteur radiolysé montrent (après consommation totale du méthane) le rôle synergique joué par les espèces oxydantes et l'endommagement du graphite favorisant la mobilité du ^{13}C par gazéification des surfaces et/ou oxydation sélective du ^{13}C plus faiblement lié.
En ce qui concerne l'azote constitutif, il a tout d'abord été démontré que sa concentration en surface atteint plusieurs centaines de ppm (< 500 ppm at.) et décroît en profondeur jusqu'à environ 160 ppm at..Contrairement au ^{13}C implanté, l'azote implanté migre à 500°C lorsque le graphite est fortement déstructuré (environ 8 dpa) alors qu'il reste stable pour un taux de déstructuration moindre (0,14 dpa). Les expériences montrent également le rôle synergique des

excitations électroniques et de la température qui accélèrent le transport de l'azote vers la surface du graphite. Cette migration de l'azote semble se faire sous forme moléculaire d'espèces C-N, C=N voire C≡N. Après huit heures d'irradiation ces espèces ne sont toutefois pas ou peu relâchées et restent bloquées à une centaine de nanomètres de la surface.

L'étude du procédé de décontamination thermique en présence de vapeur d'eau a nécessité la mise en place d'un dispositif de thermogravimétrie couplé à un générateur de vapeur d'eau ainsi que l'optimisation des paramètres de l'étude. L'influence de la température (700°C et 900°C) et de l'humidité relative (50 % HR et 90 % HR) ont été testées à un débit de gaz humide fixe de 50 mL/min. Dans ces conditions, l'oxydation sélective du carbone implanté a été confirmé et il a été mis en évidence qu'il migre ensuite par transport vers la surface du graphite.

Table des matières

Introduction

Les réacteurs Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG) ont été initialement développés par le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) dans le but de produire la charge initiale de plutonium nécessaire au fonctionnement des réacteurs à neutrons rapides dits « surgénérateurs » ainsi qu'à la fabrication de l'arme nucléaire. C'est ainsi que trois réacteurs ont tout d'abord été construits entre 1956 et 1960. Ces prototypes du CEA ont ensuite été améliorés conjointement avec Electricité de France (EDF) dans le cadre d'un programme qui a abouti en 1963 à la divergence du premier réacteur UNGG civil destiné à la production d'électricité. En moins de dix ans, cinq autres réacteurs ont été mis en service et ont fonctionné jusque dans les années 90.

Le démantèlement immédiat de ces neufs réacteurs UNGG, programmé depuis 2001, génèrera une quantité importante de déchets dont environ 23 000 tonnes de graphites irradiés, pour lesquels il n'existe pas encore de solution de stockage. Conformément aux lois de décembre 1991 et de juin 2006, un axe de recherche a été mis en place afin de définir la stratégie de gestions de ces déchets de faible activité à vie longue (FA-VL). Quatre scénarii sont maintenant envisagés et sont basés sur (i) un stockage direct du graphite ou (ii) un tri des éléments graphités en fonction de leur activité ou (iii) une décontamination du graphite ou (iv) une destruction du graphite après décontamination. Quel que soit le scénario de gestion envisagé, les études de sureté à long terme montrent que la performance du stockage dépendra de l'inventaire radiologique des déchets, du terme source résiduel et des caractéristiques du site de stockage.

A ce titre, il est nécessaire pour les producteurs de déchets (EDF et CEA) et l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) de procéder à un inventaire radiologique du graphite le plus réaliste possible et de disposer de données fiables sur la localisation et la spéciation des radionucléides (RN) afin d'anticiper leur comportement lors du stockage. Le ^{14}C a été identifié comme RN d'intérêt en raison de son inventaire initial important et du risque de présence d'une fraction organique mobile dans l'environnement. Afin de préciser son inventaire radiologique, EDF a mis en place une méthode d'identification calcul-mesure qui ne permet cependant pas de décrire les mécanismes à l'origine des relâchements de ^{14}C en réacteur mis en évidence par ce calcul.

Dans ce contexte, mon travail de doctorat, réalisé dans le cadre d'une Convention Industrielle de Formation par la Recherche (CIFRE) cofinancée par EDF-CIDEN, a pour premier objectif de consolider l'inventaire EDF par des données expérimentales sur le comportement migratoire en réacteur de ^{14}C et de ses précurseurs ^{13}C ou ^{14}N. Ces données permettront également d'obtenir des informations sur leur localisation et leur spéciation dans le graphite irradié. Pour cela nous avons donc simulé les effets de la température et de l'irradiation, qui sont les principaux facteurs influençant le comportement des RN en réacteur. Ces résultats ont servi de base à l'étude s'inscrivant dans le second objectif de mon travail de thèse qui est de mettre en évidence les mécanismes de migration de ^{14}C lors d'une décontamination thermique sélective du graphite en présence de vapeur d'eau.

Ce manuscrit a été construit autour de cinq chapitres :
Le premier chapitre présente le contexte et la problématique de cette étude tandis que le second décrit l'état des connaissances actuelles sur la problématique des déchets graphités. Le troisième chapitre est consacré à la présentation de la préparation des échantillons de référence et à leur caractérisation. Enfin, les deux derniers chapitres sont consacrés aux résultats de l'étude.

Chapitre 1:
Contexte et problématique de l'étude

Table des matières

Dans ce premier chapitre, nous présentons tout d'abord le cadre historique et les choix technologiques qui ont conduit à la création des réacteurs Uranium Naturel Graphite Gaz. Par la suite, nous abordons les problématiques françaises du démantèlement de ces réacteurs ainsi que de la gestion des déchets nucléaires graphités. Pour finir, nous présentons dans ce contexte les objectifs de ma thèse.

1. Genèse et technologie de la filière française des réacteurs Uranium Naturel Graphite Gaz

1.1. La création de la filière UNGG

Dès 1945, la France a perçu les enjeux de l'énergie nucléaire et a créé, par ordonnance du Général De Gaulle, le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA). Les chercheurs du CEA ont tout d'abord travaillé à la construction de la première pile atomique française, appelée Zoé (pour Zéro, Oxyde d'uranium, Eau lourde), fonctionnant avec un combustible d'oxyde d'uranium et un modérateur eau lourde. Cette pile a divergé le 15 Décembre 1948. Par la suite, d'autres réacteurs d'enseignement (Ulysse) et de recherche (EL1, EL2, Osiris, Orphée) ont été construits. Toutefois, l'approvisionnement en eau lourde n'étant pas assuré, la France a abandonné temporairement l'idée de réacteurs ainsi modérés et s'est orientée vers d'autres options pour développer rapidement son industrie électronucléaire *[P. Reuss, 2007]*.

Depuis les débuts de l'énergie nucléaire, les réacteurs « surgénérateurs » sont considérés comme étant l'une des meilleures options pour le parc électronucléaire français. D'après les lois de la neutronique, ce type de réacteur peut produire une quantité de matières fissiles plus importante que celle consommée par le fonctionnement du réacteur. Pour que cela soit possible, il faut un combustible composé de plutonium 239, isotope fissile et d'uranium 238, isotope fertile*[P. Reuss, 2007]*.
Lorsqu'un noyau de ^{239}Pu fissionne sous l'impact d'un neutron rapide, il émet en moyenne 2,91 neutrons. Pour maintenir la réaction en chaîne, l'un des neutrons secondaires doit induire à nouveau une fission de ^{239}Pu. Les autres neutrons rapides émis sont alors disponibles pour la transmutation de ^{238}U en ^{239}Pu selon la réaction (1) suivante :

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow \ ^{239}_{92}U + \gamma \rightarrow ^{239}_{93}Np + _{-1}^{0}e + \bar{\nu} \rightarrow ^{239}_{94}Pu + _{-1}^{0}e + \bar{\nu} \qquad (1)$$

La capture d'un neutron rapide par un noyau de ^{238}U conduit tout d'abord à un noyau de ^{239}U. Par désintégration β^-, ce dernier se transforme en ^{239}Np qui, étant lui-même émetteur β^-, se transforme à son tour en ^{239}Pu.
Ainsi, dans des conditions optimales de fonctionnement, du ^{239}Pu est produit en excédent et peut être utilisé dans d'autres réacteurs.
Pour diverger, le «surgénérateur » doit contenir une masse initiale d'une dizaine de tonnes de ^{239}Pu et chaque année, environ deux tonnes d'uranium naturel fertile doivent être introduites dans le réacteur *[J.-D. Touly, 2011]*.
Le ^{239}Pu étant un noyau artificiel, il a été nécessaire à l'époque de produire la charge initiale dans un autre type de réacteur. La France a choisi pour cela une filière à neutrons thermiques utilisant comme combustible l'uranium naturel, le graphite comme modérateur et le gaz carbonique comme fluide caloporteur *[P. Reuss, 2007]*.

C'est ainsi que la filière UNGG, de conception française mise au point par le CEA, a vu le jour sur le site de Marcoule (Gard) avec la construction d'un premier réacteur plutonigène, nommé G1, mis en service en 1956. Il a été suivi par la construction de deux autres prototypes, G2 et G3, mis en service respectivement en 1959 et 1960. Le plutonium alors produit a également été utilisé à des fins militaires pour la force de frappe française. C'est en 1963 qu'Electricité De France (EDF) achève la construction de Chinon A1 (Indre-et-Loire), premier

réacteur UNGG voué à la production d'électricité à usage civil. Six autres réacteurs ont ensuite été construits entre 1965 et 1972 comme le montre la frise chronologique sur la Figure 1-1.

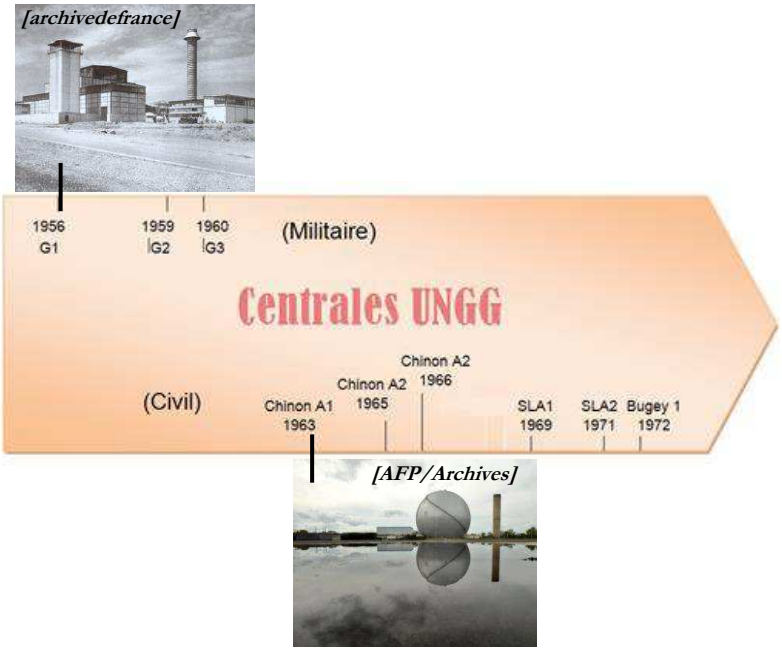


Figure 1-1: Chronologie de la construction des réacteurs UNGG en France

Le Tableau 1-1 récapitule pour chaque réacteur UNGG EDF, la période d'exploitation, la puissance électrique et la masse de l'empilement graphite *[L.Petit, 2009]*.

réacteur	Dates d'exploitation	Puissance (MWe)	Masse de graphite (tonnes)
Chinon A1 (CHA1)	1963 - 1973	73	1050
Chinon A2 (CHA2)	1965 - 1985	210	1170
Chinon A3 (CHA3)	1966 - 1990	480	2500
Saint Laurent A1 (SLA1)	1969 - 1990	480	3000
Saint Laurent A2 (SLA2)	1971 - 1992	515	2840
Bugey 1 (BU1)	1972 - 1994	540	2040

Tableau 1-1: Période de fonctionnement, puissance électrique et masse de l'empilement graphite de chaque réacteur UNGG EDF *[L.Petit, 2009]*

1.2. La technologie des réacteurs UNGG

Le choix d'un modérateur graphite et d'un caloporteur gaz est lié à la nature du combustible des réacteurs UNGG. Comme l'uranium naturel ne contient que 0,7% de ^{235}U, il a été primordial d'élaborer une technologie permettant d'obtenir des conditions de fonctionnement favorisant la fission de cet isotope.

Après avoir présenté les caractéristiques de cette réaction de fission, nous décrivons les choix techniques faits pour les réacteurs UNGG en nous intéressant aux propriétés neutroniques et thermiques de divers modérateurs et caloporteurs. Nous terminons par une présentation des principales caractéristiques et évolutions technologiques des centrales UNGG.

1.2.1. Rappel sur la réaction de fission de ^{235}U

La probabilité qu'une capture neutronique induise la fission de ^{235}U varie en fonction de l'énergie du neutron incident. La Figure 1-2 présente l'évolution de la section efficace de fission de divers noyaux lourds, dont ^{235}U, en fonction de l'énergie du neutron incident *[P. Reuss, 2003]*.

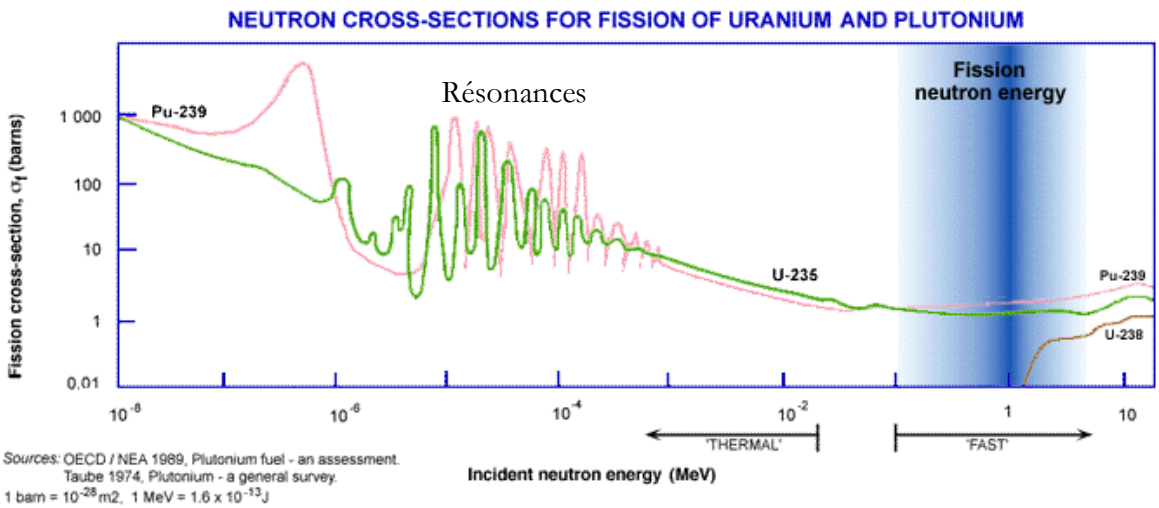


Figure 1-2: Evolution des sections efficaces de fission de divers noyaux lourds en fonction de l'énergie du neutron incident *[P. Reuss, 2003]*

La section efficace de fission de ^{235}U augmente significativement, en dehors de la zone de résonances, lorsque l'énergie du neutron est inférieure à 1 eV. Dans cette gamme d'énergie, les neutrons sont à l'équilibre thermique avec la matière dans laquelle ils se propagent. Ces neutrons sont dits « thermiques » et la réaction de fission qu'ils provoquent est la suivante :

$$^{235}_{92}U + {}^{1}n \rightarrow {}^{236}_{92}U \rightarrow X + Y + k\ {}^{1}n \qquad (2)$$

X et Y sont des produits de fission et k, égal à 2,43, représente le nombre moyen de neutrons émis. La réaction de fission est accompagnée de l'émission de neutrons prompts, de neutrons retardés, de particules alpha et béta et de rayonnements gamma *[H. Métivier, 2006]*. Pour maintenir et contrôler la réaction de fission en chaîne, il est nécessaire d'une part de ralentir les neutrons émis pour favoriser les réactions de fission et d'autre part d'absorber une partie des neutrons de façon à maintenir le coefficient k égal à 1.

La Figure 1-3 représente la probabilité qu'un neutron prompt possède une énergie E comprise entre 0 et 10 MeV lors de la fission de ^{235}U selon l'approximation analytique de Maxwell *[P. Reuss, 2003]*.

.

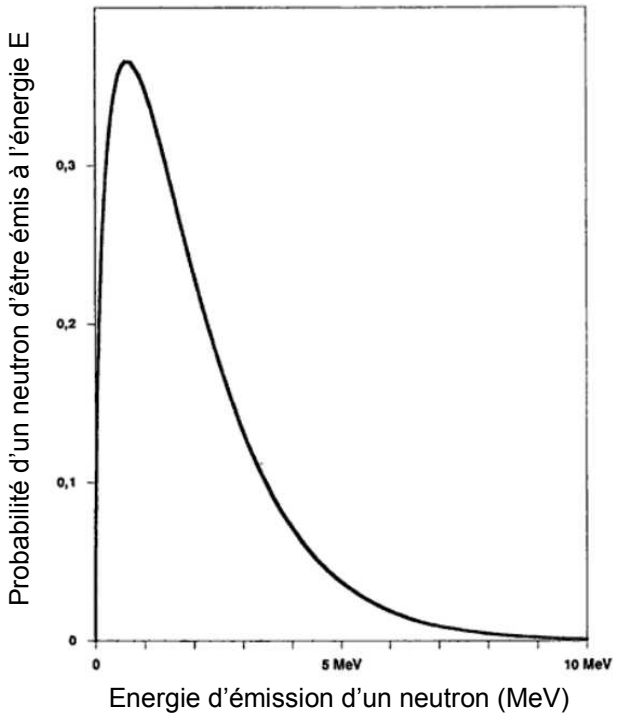


Figure 1-3 : Spectre énergétique des neutrons émis lors de la fission de l'uranium *[P. Reuss, 2003]*

L'énergie la plus probable des neutrons émis lors des réactions de fission de ^{235}U est de 1,33 MeV et l'énergie moyenne du spectre d'émission est d'environ 2 MeV. Un matériau modérateur doit donc être utilisé pour thermaliser les neutrons jusqu'à une énergie située autour de 0,025 eV.

1.2.2. La thermalisation des neutrons par le modérateur

Pour maximiser la quantité d'énergie cédée par les neutrons lors des collisions élastiques avec les noyaux du matériau constituant le modérateur, ce dernier doit être composé d'atomes légers. La Figure 1-4 présente l'évolution de la section efficace de diffusion élastique des noyaux constituant les matériaux modérateurs les plus utilisés, en fonction de l'énergie incidente des neutrons *[P. Reuss, 2003]*.

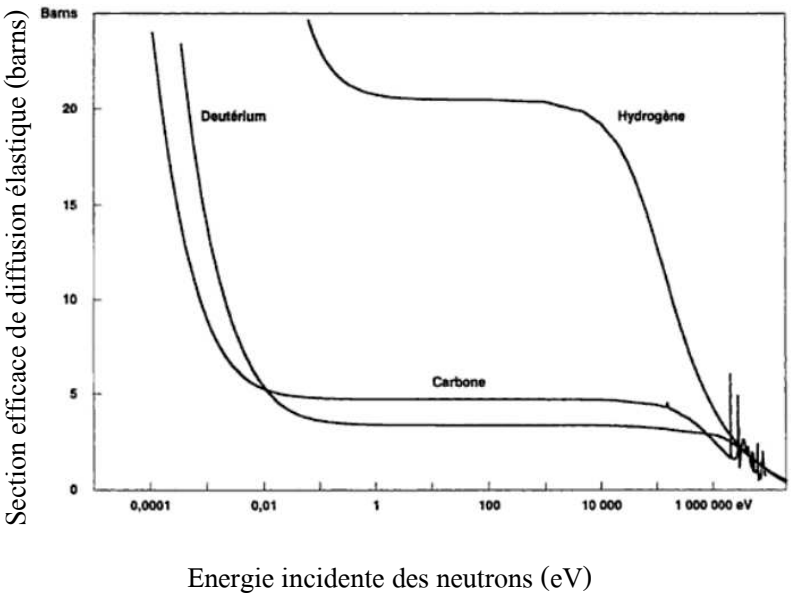


Figure 1-4: L'évolution de la section efficace de diffusion élastique de l'hydrogène, du deutérium et du carbone en fonction de l'énergie incidente des neutrons *[P. Reuss, 2003]*

Les sections efficaces de diffusion élastique du carbone et du deutérium sont quasiment constantes entre 1 MeV et 0,1 eV puis croissent rapidement aux énergies inférieures à 0,01 eV. A une énergie donnée, l'hydrogène possède une section efficace de diffusion élastique beaucoup plus importante que le carbone et le deutérium. Cependant, bien que très bon modérateur, l'hydrogène de l'eau légère possède une section efficace de capture neutronique beaucoup trop importante pour être utilisé avec un combustible non enrichi *[P. Reuss, 2003]*. Le deutérium, présent dans l'eau lourde, est un bon candidat mais cette option, testée à la centrale de Brennilis, a été abandonnée comme nous l'avons dit précédemment, faute de production industrielle d'eau lourde en France. Le choix s'est donc porté sur un modérateur graphite. Celui-ci possède une faible section efficace de capture neutronique, une bonne tenue mécanique vis-à-vis du flux neutronique et de la température et présente l'avantage d'une fabrication peu coûteuse, bien qu'un procédé de purification soit nécessaire pour obtenir un graphite de qualité « nucléaire ».

1.2.3. Le gaz caloporteur

Pour évacuer la chaleur émise par les réactions de fission, le CO_2 sous pression a été utilisé comme caloporteur dans les réacteurs UNGG. Ce gaz peu coûteux et bien connu de l'industrie possède un bon coefficient de conductibilité thermique et de bonnes propriétés neutroniques. Il est également chimiquement compatible avec le graphite et les matériaux de gainage du combustible *[B.Barré and B.Bonin, 2006]*. Toutefois, la radiolyse du CO_2 pur engendrant une corrosion des matériaux et notamment du graphite, il a été nécessaire d'ajuster la composition chimique du caloporteur avec d'autres gaz comme nous le verrons ultérieurement.

1.3. Caractéristiques et évolutions des réacteurs UNGG

La filière française des réacteurs UNGG a évolué au cours des 16 années qui séparèrent la construction du premier et du dernier réacteur. Nous avons fait le choix de présenter ici les caractéristiques techniques du réacteur de Saint Laurent A2 car les échantillons utilisés dans cette étude correspondent à du graphite inactif de cette centrale. Une seconde partie présentera brièvement les évolutions techniques les plus significatives de la filière.

1.3.1. Le réacteur de Saint-Laurent A2

a) Le circuit primaire

Le circuit primaire correspond au cœur du réacteur. On y trouve le combustible nucléaire, le modérateur, le caloporteur et les échangeurs de chaleur. Il s'agit d'un caisson en béton précontraint recouvert d'une membrane d'acier de 25 mm d'épaisseur assurant l'imperméabilité au gaz caloporteur. La Figure 1-5 présente un écorché du cœur d'un réacteur UNGG avec un zoom sur l'empilement graphite et une cartouche de combustible *[B.Poncet and L.Petit, 2009]*.

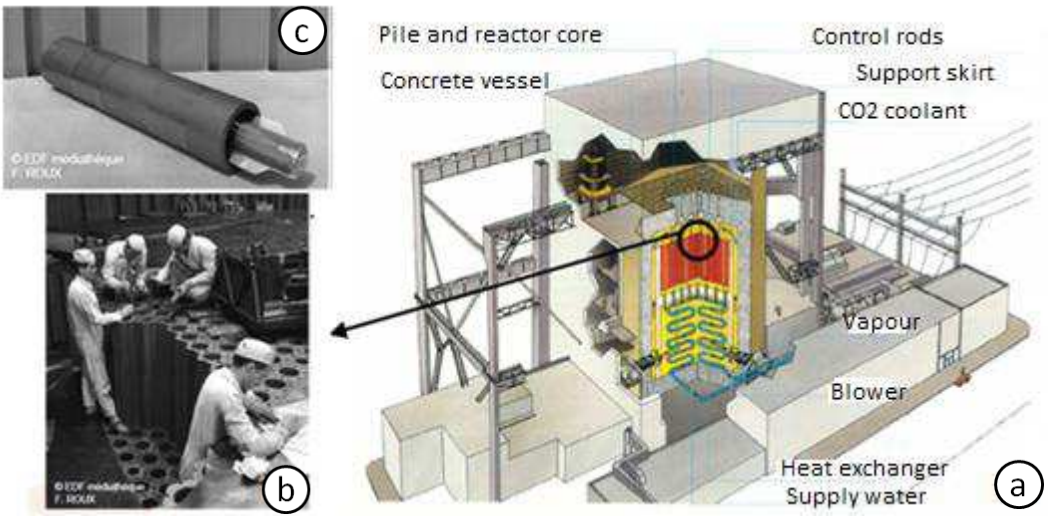


Figure 1-5 : (a) écorché du cœur d'un réacteur UNGG *[B.Poncet and L.Petit, 2009]* (b) Empilement de graphite lors de la construction de Chinon A3 (1965) (c) Elément de combustible avec sa chemise graphite *[EDF Photothèque]*

L'utilisation d'un combustible non enrichi impose un cœur de grande dimension pour atteindre une puissance spécifique suffisante. Ainsi, l'empilement est un cylindre d'axe vertical de 10,2 m de haut pour 15,7 m de diamètre, constitué de nombreuses briques de graphite hexagonales. Au centre de l'empilement, ces briques sont percées de façon à créer des canaux (Figure 1-5 – b) dans lesquels sont introduites les cartouches de combustible (Figure 1-5 – c) qui seront balayées par le CO_2. En périphérie de l'empilement, les briques sont pleines sur une épaisseur d'un mètre et servent de réflecteur au flux neutronique. Sous l'aire-support, sur laquelle repose l'empilement, des rondins de graphite servent de protection neutronique aux structures internes inférieures.

Le gaz caloporteur, à une pression de 29 bars, circule de haut en bas dans le caisson, c'est-à-dire de la partie froide à 200°C vers la partie chaude à 400°C. Sa circulation est assurée par une turbosoufflante (débit total de CO_2 de 8,6tonnes/s) dont la puissance de fonctionnement a été très pénalisante pour le rendement final des centrales *[B.Barré and B.Bonin, 2006]*. La chaleur emmagasinée par le caloporteur est cédée à l'eau circulant dans les échangeurs de chaleur également appelés générateurs de vapeur. Ces échangeurs sont situés sous l'empilement de graphite et sont au nombre de quatre. L'eau entre par le bas des échangeurs sous forme liquide et ressort sous forme vapeur en direction du circuit secondaire.

Le combustible nucléaire, en forme de cylindre creux, est introduit dans une gaine de magnésium dont la surface est recouverte d'ailettes en chevrons. Cette géométrie a pour objectif d'augmenter la surface de contact avec le caloporteur et de créer des turbulences pour améliorer le coefficient d'échange de chaleur. Le tout est introduit dans une chemise en graphite dont le fond est composé d'une selle en graphite maintenue par des fils en acier. Le chargement et le déchargement des cartouches de combustible se réalisent en condition de fonctionnement normal du réacteur. Ils sont donc effectués en aveugle et sous pression par un bras mécanique positionné sur un pont roulant situé dans la partie froide du réacteur (avec les barres de contrôles).

La Figure 1-6 schématise une chemise graphite remplie par une cartouche de combustible *[L.Vendé, 2012]*.

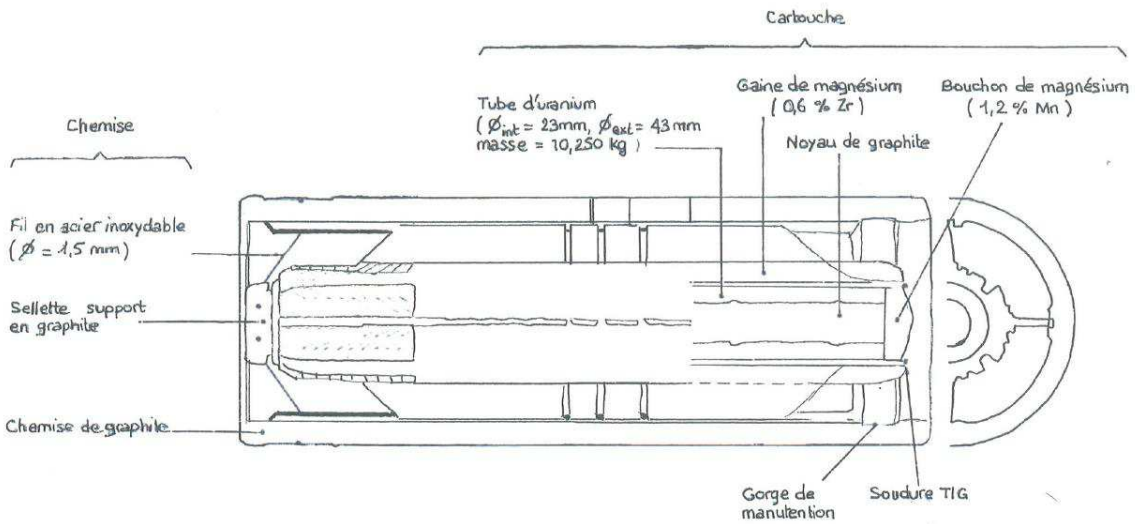


Figure 1-6: Vue en coupe d'une chemise graphite remplie par une cartouche de combustible *[L.Vendé, 2012]*

b) Le circuit secondaire

L'eau du circuit secondaire, échauffée par les générateurs de vapeur, se transforme en vapeur d'eau à un débit de 0,6 tonne/s. Cette vapeur alimente les turbines et entraîne l'alternateur qui produit l'électricité. Une fois la turbine entrainée, la vapeur d'eau est condensée au contact du circuit de refroidissement et repart pour un nouveau cycle. La Figure 1-7 schématise les circuits primaire et secondaire *[info.nucléaire]*.

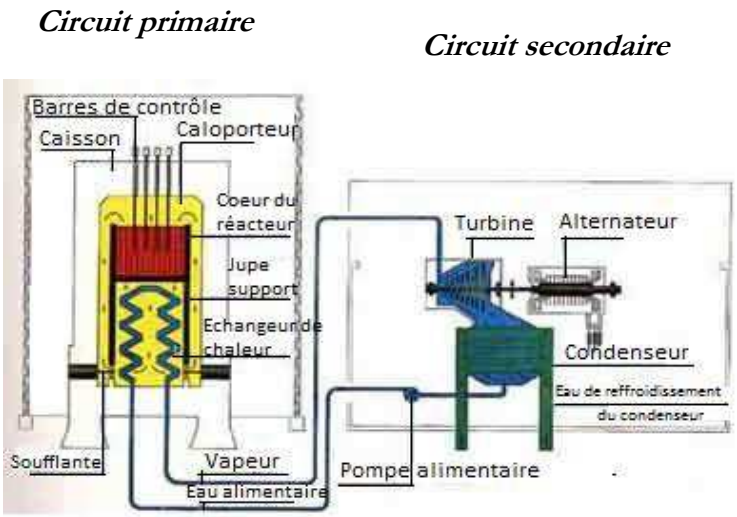


Figure 1-7: Représentation des deux circuits d'une centrale UNGG *[info.nucléaire]*

c) Les éléments de sûreté.

Le caisson et les gaines de combustible constituent les deux premières barrières de confinement de la radioactivité. De nombreux détecteurs de produits de fissions sont placés dans l'empilement graphite afin de surveiller l'intégrité des gaines qui sont utilisées dans des conditions proches de leurs limites techniques. En cas de rupture, le gaz caloporteur est purgé au travers de divers filtres et est remplacé. L'accident de référence pour cette filière est le dégonflage du caisson correspondant à une perte totale du gaz caloporteur. Dans ce cas, un système de secours prend la relève pour assurer le refroidissement du cœur.

La disposition intégrée des générateurs de chaleur au sein du caisson a apporté un élément de sûreté supplémentaire puisque d'un point de vue technique, il est plus aisé d'assurer un confinement global du circuit primaire dans le même caisson. Enfin, le fonctionnement du réacteur est tel que toute montée en température excessive est compensée par une baisse de la réactivité. Ainsi la réaction en chaîne est auto-contrôlée.

1.3.2. L'évolution de la filière UNGG.

Les réacteurs UNGG du CEA ont été des prototypes ayant contribué à l'optimisation de la filière. Diverses configurations et conditions de fonctionnement ont été mises en œuvre au cours du temps afin d'améliorer l'utilisation du combustible nucléaire et augmenter la puissance des réacteurs.

Initialement, les canaux de combustible étaient alignés horizontalement. Lors de la construction de CHA1, le passage à des canaux verticaux, pour faciliter le rechargement du combustible, a imposé l'utilisation de chemises en graphite autour du combustible gainé. Ces dernières ont permis d'améliorer la résistance des cartouches de combustible, sollicitées par des contraintes mécaniques dues au poids des autres cartouches se trouvant au dessus.

Par ailleurs, le caisson en béton précontraint recouvert sur sa face interne d'une membrane n'a été mis en place qu'à partir de SLA1. Auparavant, le caisson était fabriqué en acier. La modification

de la structure a été imposée par l'augmentation de la pression en condition de fonctionnement du réacteur qui est passée de 15 bars (G2) à 43 bars (Bugey 1). Dans le même temps, les échangeurs de chaleur qui étaient situés à l'extérieur du caisson avant SLA1 ont été intégrés de façon à simplifier l'architecture du réacteur et renforcer la sûreté. La recherche d'une densité de puissance toujours plus élevée a conduit à une élévation de la température de fonctionnement en plus de celle de la pression. On est passé en seulement neuf ans de 1,5W/g_{comb} et une température de l'empilement de 360°C pour Chinon A1 à 5,7 W/g_{comb} et 450°C pour Bugey 1. Pour évacuer correctement cette chaleur, la conception des éléments de combustible est passée de l'ajout d'ailettes de refroidissement sur les gaines à des éléments de combustibles annulaires. D'autre part, l'amélioration des procédés industriels de fabrication du graphite a permis de diminuer les concentrations en impuretés diminuant de ce fait les captures neutroniques stériles qui abaissaient le rendement des réacteurs *[L.Petit, 2009]*.

En résumé : Les réacteurs Uranium Naturel-Graphite-Gaz français, dits de 1ère génération, ont été développés par le CEA puis conjointement avec EDF entre 1956 et 1972. Cette filière de réacteurs utilise l'uranium naturel comme combustible, le graphite comme modérateur et un gaz principalement constitué de CO_2 comme caloporteur. Au total 9 réacteurs de ce type ont été construits en France et 6 d'entre eux ont été exploités par EDF. Diverses améliorations ont été apportées au fur et à mesure des constructions afin d'optimiser les performances de ces réacteurs.

2. Le démantèlement des réacteurs Uranium Naturel Graphite Gaz

La France a décidé en 1973, l'arrêt définitif de la filière UNGG au profit des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP ou Pressurized Water Reactor en anglais) développés depuis 1957 par Westinghouse aux Etats-Unis. Les arguments donnés ont été tout d'abord d'ordre économique. Le coût du kilowattheure était d'environ 20% moins cher pour un REP et le coût de construction de ce dernier était moins élevé puisque le bâtiment réacteur était plus compact. Par ailleurs, la présence d'une enceinte de confinement dans le design des REP a apporté un argument supplémentaire de sûreté en faveur de cette filière*[P. Reuss, 2007]*. En 1994, Bugey 1 a été le dernier réacteur UNGG mis à l'arrêt.

2.1. Les stratégies de démantèlement

L'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN) désigne par le terme démantèlement *« toutes les activités techniques ou administratives réalisées après l'arrêt d'une installation afin d'atteindre un état final prédéfini »*.

L'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) définit trois stratégies de démantèlement des installations nucléaires après leur arrêt définitif *[AIEA, 2009]*:

- **Le démantèlement différé :** Les parties conventionnelles peuvent être démantelées dès l'arrêt de l'installation tandis que les parties contenant les substances radioactives sont maintenues ou placées dans un état sûr pendant des dizaines d'années avant que les opérations de démantèlement ne commencent.

- **Le confinement sûr (« entombment » en anglais) :** Les parties conventionnelles peuvent être démantelées dès l'arrêt de l'installation et les substances radioactives sont placées dans une structure de confinement renforcée jusqu'à ce que le niveau de radioactivité soit assez faible pour engager la libération du site.

- **Le démantèlement immédiat :** Sans période d'attente, les opérations de démantèlement de l'ensemble des installations sont engagées. Celles-ci peuvent durer plusieurs années selon la complexité de l'installation.

EDF a opté, avant 2000, pour un démantèlement partiel des centrales et un report de 30 à 40 ans du démantèlement complet. Suite à un avis de l'ASN, EDF a revu sa position et a annoncé en 2001 le démantèlement complet et immédiat de ses 9 réacteurs à l'arrêt, dont 6 réacteurs UNGG. Le concept de responsabilité envers les générations futures a été l'un des arguments principaux de ce changement de stratégie. Par ailleurs, en France, un certain nombre de facteurs ont joué en faveur de ce choix, entre autre ***(i)*** un cadre réglementaire clair et transparent qui explicite les procédures réglementaires en matière de démantèlement, de déclassement des installations nucléaires et de disponibilité des fonds *[Décret_n°2007-1557; Loi_n°2006-686; Loi_n°2006-739]*, ***(ii)*** des filières opérationnelles permettant la gestion de la majorité des déchets nucléaires et des programmes de recherche pour offrir à l'ensemble des déchets des solutions d'entreposage et de stockage *[PNGMDR, 2010-2012]* ainsi que ***(iii)*** des compétences techniques et un retour d'expérience à l'international.
Afin d'assurer les évolutions techniques et organisationnelles associées à ce projet, EDF a créé en 2001 le Centre d'Ingénierie de Déconstruction et Environnement (CIDEN).

2.2. Les étapes du démantèlement immédiat

Lors du démantèlement immédiat, la déconstruction est réalisée en trois niveaux successifs *[edf.com]* :

- **La mise à l'arrêt définitif (Niveau 1) :** A l'arrêt de la centrale, les installations non nucléaires sont définitivement mises hors services. 99,9% de la radioactivité est évacuée du site avec le déchargement du combustible et la vidange des circuits.

- **Le démantèlement partiel (Niveau 2) :** Les équipements et les bâtiments (à l'exception du bâtiment réacteur) sont démontés. Les déchets générés sont conditionnés et évacués vers les centres de stockage gérés par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA). Le bâtiment réacteur est mis sous surveillance.

- **Le démantèlement total (Niveau 3) :** Lors de cette dernière étape, le bâtiment réacteur ainsi que les matériaux et équipements encore radioactifs sont démontés et évacués. A l'issue de ces derniers travaux, la surveillance n'est plus nécessaire et le site peut être réutilisé.

Le niveau 2 est atteint environ 10 ans après l'arrêt de la production d'électricité et il faut ensuite environ 10 années supplémentaires pour que le démantèlement soit total. Comme le montre le Tableau 1-2 l'ensemble des centrales EDF ont atteint le niveau 2 de déconstruction *[ASN, 2010]*.

Filière	Centrale	Mise à l'arrêt	Etat actuel
Eau lourde	Brennilis	1985	Partiellement démantelé, modifié en INB d'entreposage des déchets laissés en place
	Bugey 1	1994	En cours de démantèlement
	Chinon A1	1973	Partiellement démantelé, modifié en INB d'entreposage des déchets laissés en place (musée)
Uranium naturel graphite gaz (UNGG)	Chinon A2	1985	Partiellement démantelé, modifié en INB d'entreposage des déchets laissés en place
	Chinon A3	1990	En cours de démantèlement
	St-Laurent A1	1990	En cours de démantèlement
	St-Laurent A2	1992	En cours de démantèlement
Réacteur à eau pressurisée (REP)	Chooz A	1991	En cours de démantèlement
Réacteur à neutrons rapides (RNR)	Creys -Malville	1997	En cours de démantèlement

Tableau 1-2: Etat actuel des réacteurs EDF en cours de démantèlement *[ASN, 2010]*

2.3. Les scénarii de démantèlement des réacteurs UNGG

Nous décrivons ici dans les grandes lignes, les deux scénarii de démantèlement immédiat envisagés pour les centrales UNGG.

2.3.1. Le démantèlement sous eau

Le scénario de démantèlement sous eau a été retenu pour les réacteurs de Saint Laurent A1 et A2, chinon A3 ainsi que pour le réacteur de Bugey 1, choisi comme « site pilote ». Il s'agit de démonter sous eau les internes supérieurs fortement activés et à sec les internes inférieurs, uniquement contaminés car isolés par la protection neutronique. Les spécificités du démantèlement des réacteurs UNGG sont liées aux dimensions importantes du cœur, à la difficulté d'atteindre les internes du réacteur et au manque d'espace à l'intérieur du caisson. Par ailleurs, l'activation du béton en regard du cœur, sur environ 80 cm de profondeur, est également à prendre en compte *[EDF_Vidéo]*. La Figure 1-8 situe sur un schéma du cœur de Bugey 1, les internes supérieurs et inférieurs ainsi que les zones de béton activés *[EDF_Vidéo]*.

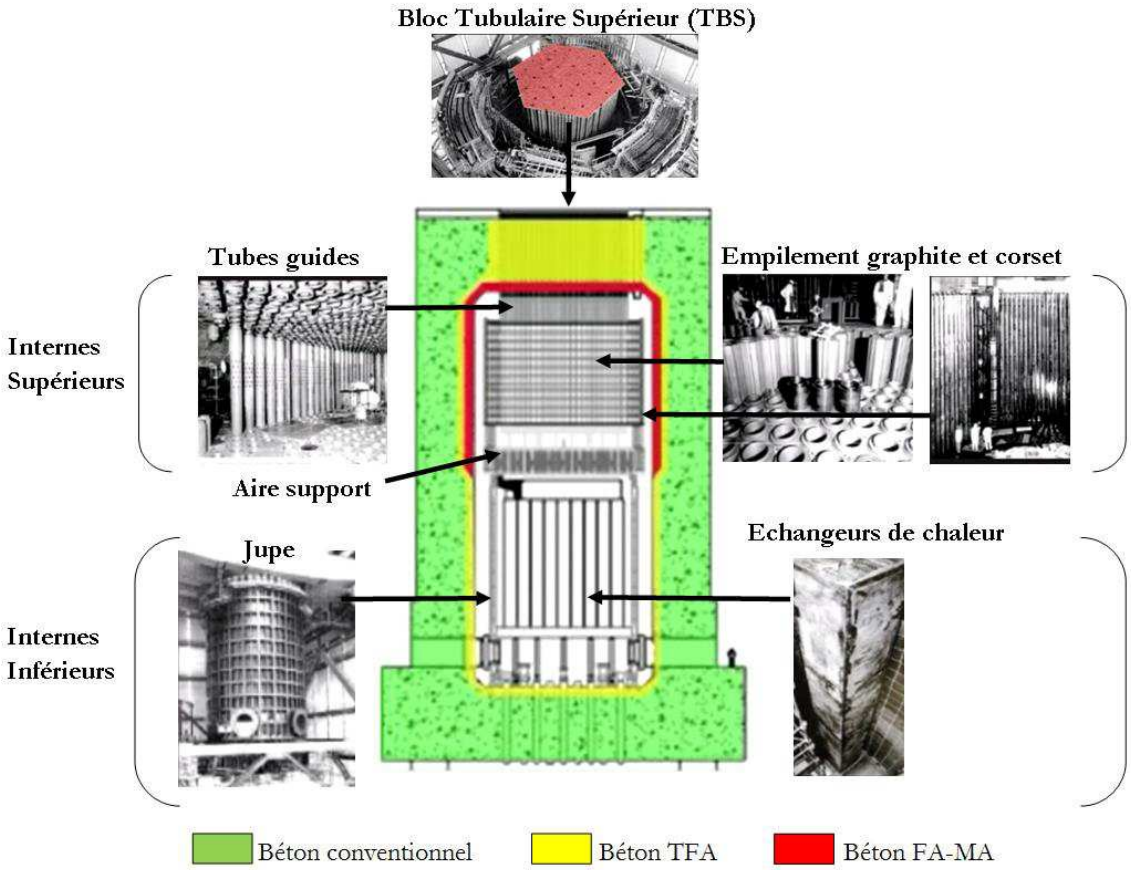


Figure 1-8: Schéma du réacteur de Bugey et zonage du caisson *[EDF_Vidéo]*

Le caisson réacteur de Bugey 1 est construit en béton précontraint. Il mesure 56 m de haut, environ 30 m de diamètre et possède des parois de 5,5 à 8 m d'épaisseur.
Avant de commencer le démantèlement à proprement parler, une phase préparatoire est nécessaire. Il s'agit entre autres de reprendre l'étanchéité du caisson en rebouchant par exemple les orifices dus aux carottages traversant, réalisés en 2003, pour estimer l'épaisseur de béton activé ou encore ceux dus aux 42 traversées eau-vapeur dans la dalle inférieure. En parallèle, une Unité de Filtration et de Purification (UFP) pour le traitement de l'eau de démantèlement, un système de ventilation adapté et des ateliers de gestion des déchets doivent également être construits.
Une fois ces étapes réalisées, le caisson est rempli d'eau et l'ouverture de la dalle supérieure est engagée. Il s'agit d'un point de non retour.

La première épaisseur de béton qui sera retirée est très faiblement active (TFA). Des blocs de 7 m de hauteur seront découpés au câble diamanté selon la méthodologie employée lors du démantèlement du réacteur de Fort Saint-Vrain aux Etats-Unis. Au dessus de l'espace ainsi libéré, une structure support rotative sera placée de façon étanche sur le réacteur. La Figure 1-9 présente à gauche une photographie prise lors de l'ouverture de la dalle supérieure du réacteur de Fort Saint-Vrain et à droite une représentation de la partie supérieure de la plateforme de démantèlement qui sera mise en place à Bugey *[EDF_Vidéo]*.

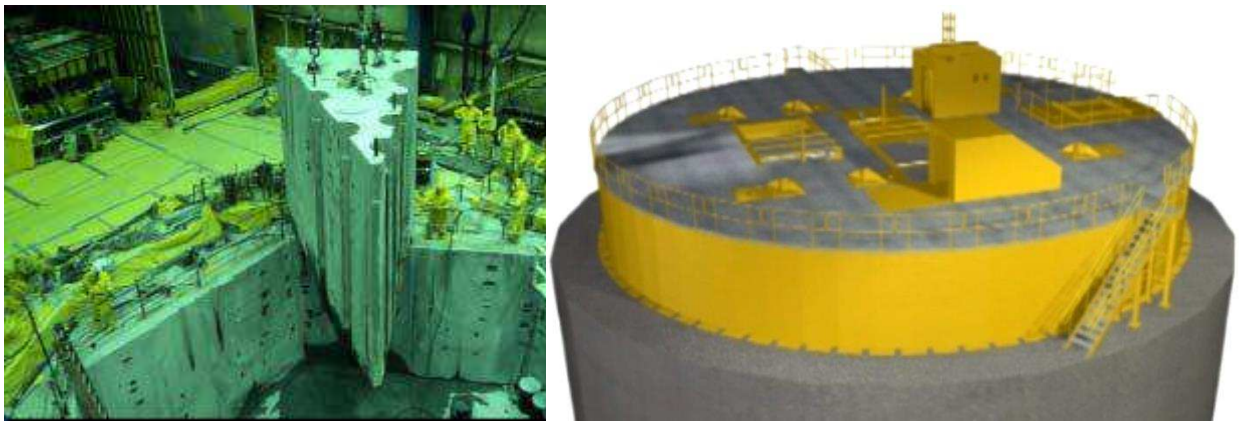


Figure 1-9: A gauche, une photographie de l'ouverture de la dalle du réacteur de Fort Saint-Vrain (USA) et à droite une simulation de la partie supérieure de la plateforme de démantèlement envisagée pour Bugey 1 *[EDF_Vidéo]*

Dans l'espace libéré par le béton TFA se trouvera la partie inférieure de la plateforme. Elle sera composée du plancher des opérateurs et du convoyeur de paniers de déchets, qui fonctionnera sous le niveau de l'eau. Grâce à un système de ventilation, d'un rideau d'air, et de la protection biologique assurée par l'eau, les opérateurs pourront travailler en tenue universelle. Une fois ces équipements mis en place, la partie haute du Bloc Tubulaire Supérieur (BTS) (Figure 1-8) sera immergée et le béton faiblement et moyennement actif situé au dessus de la peau d'étanchéité sera retiré. Il est à noter que cette eau ne sera alors pas en contact avec l'eau du caisson. C'est pourquoi, avant de retirer la peau d'étanchéité, l'eau supérieure sera remplacée par de l'eau propre. La Figure 1-10 présente une illustration de la partie inférieure de la plateforme *[EDF_Vidéo]*.

Figure 1-10: Partie inférieure de la plateforme de démantèlement *[EDF_Vidéo]*

Les tubes guides et les pavés de lestage seront les premiers internes supérieurs retirés. Le chaînage du corset sera ensuite découpé de façon à détensionner l'empilement graphite. Les 12 lits de briques de graphite seront retirés en alternance avec les lits de corset.

Concernant les paniers de graphite, ces derniers seront transférés au niveau du sol, 50 m plus bas, par le biais d'un puits blindé assurant le confinement radiologique. Avant d'être introduit dans son conteneur, le panier sera caractérisé puis un couvercle provisoire sera mis en place. Un coulis de blocage sera injecté de façon à bloquer le graphite dans son colis et après un temps de séchage, un couvercle définitif sera également coulé. Il est important de noter que cette gestion des déchets est hypothétique et pourra évoluer en fonction de la stratégie de gestion finale validée par l'ANDRA. Une fois l'empilement démonté, le niveau de l'eau et la plateforme inférieure seront abaissés et la peau d'étanchéité et le béton latéraux dénoyés seront retirés à leur tour. Une fois l'aire-support déconstruite, l'eau du caisson sera vidangée et les internes inférieurs pourront être déconstruits à sec. La dernière étape sera l'assainissement du caisson en vue de son déclassement *[EDF_Vidéo]*.

2.3.2. Le démantèlement sous air

Le design des réacteurs Chinon A1 et A2 ne permet pas d'envisager un démantèlement sous eau. En effet, le manque de place sous le caisson ne permet pas d'assurer la rétention de l'eau de démantèlement en cas de vidange accidentelle. Ainsi, un démantèlement à sec sous air a été prévu. Les détails du scénario de démantèlement étant pour l'heure confidentiels, nous ne donnons dans le Tableau 1-3 que les grandes étapes du procédé

PHASE 1: Opérations préliminaires	Installation des ateliers et services Mise en place de l'atelier de traitement des déchets
PHASE 2: Traitement des déchets exotiques	Retrait et découpe des barres de contrôle Retrait et découpe des bras Ernuth et retrait des éprouvettes
PHASE 3: Montage de la plateforme de démantèlement	Retrait de la fausse dalle Préparation du grenier et mise en place de la cinématique déchets Traitement de tubes tunnels (découpe et retrait) Retrait de la partie haute de la dalle supérieure Assemblage et mise en place de la plateforme de démantèlement
PHASE 4: Ouverture de la protection biologique	Retrait du béton de la partie basse de la dalle supérieure Découpe et retrait de la charpente métallique
PHASE 5: Traitement de la zone au-dessus de l'empilement	Traitement du reliquat des tubes tunnels Ouverture du caisson métallique Retrait du transformateur de réseau
PHASE 6: Traitement de l'empilement et du corset	Traitement de l'anneau ADR Traitement du lit graphite Traitement du corset Traitement des structures périphériques
PHASE 7: Traitement de la zone au-dessous du corset	Traitement des équipements de la dalle support traitement de la dalle support Démantèlement des vérins et de leur poteaux Traitement de la coque demi-sphérique
PHASE 8: Assainissement final du génie civil et des installations de démantèlement	Retrait du casing Assainissement du béton Déconstruction et décontamination des installations de démantèlement

Tableau 1-3: Principales phases du démantèlement sous air de CHA1 et CHA2 *[EDF_BABCOCK]*

Au total, le démantèlement des 9 centrales EDF à l'arrêt produira 880 000 tonnes de déchets conventionnels, 115 000 tonnes de déchets très faiblement actifs, 53 000 tonnes de déchets de faible et moyenne activité à vie courte, 17 100 tonnes de déchets graphités de faible activité à vie longue et 300 tonnes de déchets de faible et moyenne activité à vie longue *[G. Laurent, 2013]*.
De manière plus générale, 23 000 tonnes de déchets graphités d'exploitation et de démantèlement, appartenant à EDF/CEA/AREVA, devront être stockés en France *[ANDRA_DocumentTechnique, 2012]*.

2.4. Point sur le démantèlement des réacteurs dans le monde

Actuellement 440 réacteurs toutes filières confondues sont en cours d'exploitation dans le monde, 139 sont arrêtés ou en cours de déclassement et 11 ont été déclassés aux Etats-Unis. Ces chiffres montrent que le démantèlement, étape normale dans la vie d'un réacteur, est techniquement réalisable et que l'essentiel du travail reste à venir. La Figure 1-11 présente les prévisions de démantèlement de réacteurs d'ici 2025 pour chaque région du monde *[G. Laurent, 2013]*.

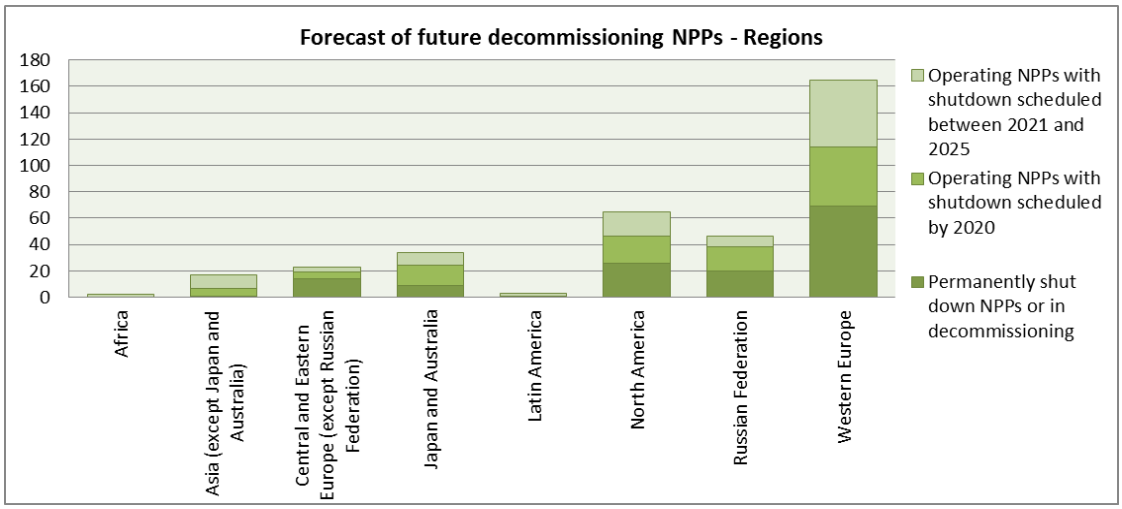


Figure 1-11: Prévisions de démantèlement de réacteurs d'ici 2025 pour chaque région du monde *[AIEA 2011*

Comme nous l'avons vu pour le cas de la France, la décision de démanteler un réacteur dépend de la politique nationale, de facteurs socio-économiques, de la disponibilité de fonds et de l'existence d'exutoires pour les déchets générés. Ainsi, les pratiques internationales diffèrent d'un pays à l'autre. Les Etats-Unis ont fait le choix d'un démantèlement immédiat, qu'ils considèrent comme la solution la plus favorable économiquement. Le Royaume-Uni, ne possédant pas d'exutoire, a fait le choix d'un démantèlement différé d'ici 2070 de ces réacteurs modérés au graphite (80 000 tonnes). La Russie, dont la position n'est pas encore définie, pourrait choisir un démantèlement différé de ses réacteurs civils et un confinement sûr pour ses réacteurs militaires. Contrairement à la France, certains pays comme l'Espagne, l'Italie et le Royaume-Uni transfèrent la responsabilité du démantèlement de la centrale et du stockage des déchets à un organisme public qui n'est pas l'exploitant de la centrale. Aux Etats-Unis, le démantèlement peut même être

assuré par des sociétés privées *[G.Laurent]*. C'est le cas récent du démantèlement de la centrale de ZION (2 PWR de 1000 MWe) qui a été pris en charge par la société Energy Solution.

Concernant les réacteurs modérés au graphite, on estime aujourd'hui la quantité mondiale de graphite irradié à environ 250 000 tonnes *[O. J. McGann and M. I. Ojovan, 2011]*. Ainsi la problématique de gestion des déchets graphités à laquelle est confrontée la France, en raison de la réglementation nationale, sera dans quelques décennies un enjeu majeur pour de nombreux pays.

En résumé : La décision d'abandonner la filière UNGG au profit des réacteurs à eau pressurisée a été prise en 1973. Initialement, la stratégie du démantèlement différé avait été retenue en France. Suite à un avis de l'ASN, EDF a annoncé en 2001 le démantèlement immédiat de ses neufs réacteurs nucléaires à l'arrêt. Aujourd'hui, ces derniers ont tous atteint un niveau de déconstruction partielle. Pour les réacteurs UNGG, deux scénarii de démantèlement du bâtiment réacteur ont été retenus. Les réacteurs de Saint Laurent A1, A2, Chinon A3 et Bugey 1 seront démantelés sous eau tandis que les réacteurs de Chinon A1 et A2 seront démantelés sous air. Au total 23 000 tonnes de déchets graphités d'exploitation et de démantèlement, appartenant à EDF/CEA/AREVA, devront être stockés en France. Cela représente moins de 10% de la quantité mondiale de graphite irradié estimée.

3. La gestion des déchets graphités

La France, pionnière dans la réalisation de centres de stockage pour les déchets radioactifs, a décidé de stocker ces derniers selon le niveau d'activité et la période des éléments radioactifs qu'ils contiennent. Toutefois, le Plan National de Gestion des Matières et des Déchets Radioactifs 2010-2012 *[PNGMDR, 2010-2012]* rappelle que des critères d'acceptation tels que la forme physique, la toxicité chimique, la puissance thermique ou encore le dégagement de substances gazeuses peuvent nécessiter une répartition optimisée des déchets entre les différentes filières de stockage. C'est à l'ANDRA que revient la charge de trouver, mettre en œuvre et garantir des solutions de gestion sûres pour l'ensemble des déchets radioactifs français *[Code_de_l'environnement]*.

Le Tableau 1-4 présente la classification des déchets radioactifs en France et les filières de gestion associées *[PNGMDR, 2010-2012]*.

<table>
<tr><th></th><th>Vie très courte
(période < 100 jours)</th><th>Vie Courte
(période ≤ 31 ans)</th><th>Vie Longue
(période > 31 ans)</th></tr>
<tr><td>Très Faible Activité
(TFA)</td><td rowspan="4">Gestion par décroissance
radioactive sur le site de production puis élimination dans les filières conventionnelles</td><td colspan="2">Stockage de surface
(Centre de stockage des déchets de très faible activité de l'Aube)</td></tr>
<tr><td>Faible Activité
(FA)</td><td rowspan="2">Stockage de surface
(Centre de stockage des déchets de faible et moyenne activité de l'Aube)</td><td>Stockage à faible profondeur
(à l'étude dans le cadre de la loi du 28 Juin 2006)</td></tr>
<tr><td>Moyenne Activité
(MA)</td><td rowspan="2"></td></tr>
<tr><td>Haute Activité
(HA)</td><td colspan="2">Stockage profond
(à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)</td></tr>
</table>

Tableau 1-4: Classification des déchets radioactifs en France et filières de gestion associées [PNGMDR, 2010-2012]

Aujourd'hui, 85% des déchets produits sont pris en charge dans les centres de stockage de surface de l'Aube qui constituent une solution pérenne. Les 15% restants, qui concentrent 99% de la radioactivité, sont entreposés de façon sûre dans des installations de surface dans l'attente d'une solution de gestion à long terme *[MEEDDAT]*.

Nous allons maintenant nous intéresser plus particulièrement aux cas des graphites irradiés, matériau d'intérêt de notre étude. Ces déchets de Faible Activité et Vie Longue (FA-VL) font partie des déchets pour lesquels aucune solution de stockage définitive n'a été arrêtée pour l'heure.

3.1. Inventaire radiologique des graphites irradiés

Le choix des trois barrières de confinement de la radioactivité que sont le colis de déchets, les ouvrages de stockage et la géologie du site, est relatif aux isotopes radioactifs (période, quantité) présents dans le déchet. Ainsi, la caractérisation radiologique de ce dernier est l'étape préliminaire à la mise en place d'une stratégie de gestion. La filière UNGG génère deux types de déchets graphités dits « d'exploitation » et « de démantèlement ». Ils correspondent respectivement **(i)** aux chemises graphites des cartouches de combustible et **(ii)** aux graphites d'empilement, de réflecteurs (briques hexagonales) et de l'aire support (rondins). Les producteurs de déchets distinguent ces deux catégories en raison de leurs différences d'inventaire radiologique. L'essentiel des radionucléides (RN) contenus dans ces déchets sont des produits d'activation du graphite et de ses impuretés *[ANDRA_DocumentTechnique, 2012]*.

Actuellement, les chemises graphites sont entreposées sur trois sites *[ANDRA_Inventaire, 2012]*. A Saint-Laurent, environ 360 000 chemises accompagnées de fils de selles sont entreposées dans deux silos semi-enterrés. Cela représente au total 1 994 tonnes de déchets et une activité totale, estimée par l'ANDRA au 31/12/2013, de 1,6 x 10^{15} Bq. Sur le site de Marcoule, 730 tonnes de chemises ayant une activité estimée au 31/12/2013 à 3,8 x 10^{15} Bq sont entreposées dans quatre fosses. Enfin, sur le site de la Hague, certaines chemises qui entouraient

le combustible des UNGG avant retraitement sont entreposées dans des silos avec d'autres déchets de structure. Les principaux Produits d'Activation (PA) à vie courte contributeurs à l'activité des chemises sont le ^{3}H, le ^{60}Co et le ^{55}Fe. Pour les PA à vie longue il s'agit du ^{14}C, du ^{36}Cl et du ^{63}Ni. Toutefois, il est à noter que l'activité des chemises, donnée par l'ANDRA, est largement majorée puisqu'aucun prélèvement n'a été réalisé pour mesurer l'activité réelle. D'autres éléments contenus dans les chemises comme le chrome, le plomb, le cadmium ou encore le bore ont été identifiés comme étant potentiellement toxiques et sont à prendre en compte pour le design du centre de stockage.

Concernant les déchets graphités de démantèlement, 17 100 tonnes proviendront des réacteurs EDF, 1 200 tonnes du réacteur G1, placés sous la responsabilité du CEA civil et 2 600 tonnes seront issues des réacteurs G2 et G3, placés sous la responsabilité de la Division des Applications Militaires du CEA. L'activité du graphite d'empilement est principalement due au ^{14}C, au ^{3}H et au ^{63}Ni. L'inventaire radiologique initialement utilisé en 2008 par l'ANDRA dans son rapport d'étape *[ANDRA, 2008]* a été très largement majoré. Malgré la forte hétérogénéité des mesures réalisées *[B. Poncet, 2008*, *2008a],* la valeur maximale mesurée pour chaque RN a été extrapolée à l'ensemble des déchets de graphite, ce qui a été très pénalisant pour le producteur de déchets. Le Tableau 1-5 présente pour quelques radionucléides les valeurs retenues pour l'empilement de Bugey 1 dans le Modèle d'Inventaire Préliminaire (MIP) 2004 de l'ANDRA *[ANDRA, 2008]*.

Radionucléide	Période (ans)	Inventaire MIP 2004 (TBq)
^{10}Be	$1,6 \times 10^{6}$	2,0
^{36}Cl	$0,3 \times 10^{6}$	2,3
^{41}Ca	$0,1 \times 10^{6}$	4,0
^{14}C	$5,7 \times 10^{3}$	340,0
^{63}Ni	100,1	430,0
^{3}H	12,3	130,0
^{60}Co	5,3	180,0

Tableau 1-5: Modèle d'Inventaire Préliminaire 2004 de l'ANDRA pour le graphite d'empilement du Bugey 1 *[ANDRA, 2008]*

Pour affiner cet inventaire, EDF a souhaité développer une méthode allant au-delà d'un calcul trop limité d'activation usuel. En effet ce type de calcul, qui nécessite de connaître la quantité d'impuretés activables (données très mal connues), ne permet pas de rendre compte des phénomènes physico-chimiques pouvant induire un relâchement des impuretés ou des radionucléides lors du fonctionnement du réacteur. La méthode *« d'identification calcul-mesure »* a donc été mise en place par EDF-CIDEN pour remédier à cela. Le principe général consiste à *« reconstituer l'inventaire géographique 3D des empilements graphites, grâce à un calcul d'activation ajusté par*

minimisation d'un écart moyen du résultat de calcul avec une moyenne de plusieurs mesures disponibles » [L.Petit and B.Poncet, 2012].

En premier lieu, une cartographie 3D du flux neutronique du réacteur considéré est établie grâce au code de calcul TRIPOLI développé par le CEA. En parallèle, des mesures radiochimiques sont réalisées sur des prélèvements de graphite irradié du réacteur en question, afin de déterminer l'inventaire de plusieurs radionucléides. Connaissant l'historique d'irradiation de ces prélèvements, il est possible de remonter aux teneurs en impuretés explicatives de la radioactivité mesurée. Par la suite, la cartographie du flux neutronique et les données sur l'historique de fonctionnement du réacteur sont utilisées pour reconstruire un inventaire global de la radioactivité produite par ce flux de neutrons. Pour ce calcul d'activation, réalisé avec le code DARWIN/PEPIN, les teneurs en impuretés utilisées sont ajustées aux valeurs explicatives des prélèvements par la méthode des moindres carrés. Ainsi, cette façon de procéder permet de rendre compte de la variabilité des mesures (pouvant provenir de phénomènes locaux de relâchement) sans préjuger de la teneur et du comportement des impuretés en réacteur *[B. Poncet, 2008a]*. Ces travaux ont conduit EDF à revoir à la baisse l'inventaire total en ^{36}Cl qui serait d'environ 5,5 TBq (dont 0,3 TBq pour les empilements) au lieu de 13 TBq. Pour le ^{14}C, tous producteurs confondus, l'inventaire serait de 1200 TBq dont 1000 TBq pour les empilements *[ANDRA_DocumentTechnique, 2012]*.

A partir de là, les RN désignés comme étant d'intérêt pour l'exploitation et la gestion à long terme des déchets graphités en centre de stockage sont :

- pour les RN à vie longue, le ^{36}Cl pour sa très grande mobilité dans l'environnement *[IRSN, 2002]* et le ^{14}C pour son inventaire initial important associé au risque de présence d'une fraction organique mobile *[ANDRA_DocumentTechnique, 2012]*.

- pour les RN à vie courte, le ^{60}Co et le ^{3}H sont particulièrement suivis pendant la phase d'exploitation du centre de stockage. Le premier est à l'origine de risques d'exposition importants tandis que le second peut poser des problèmes de rejets *[ANDRA_DocumentTechnique, 2012]*.

La Figure 1-12 permet de comparer l'évolution de l'activité des principaux radionucléides présents dans l'ensemble des déchets graphités *[ANDRA, 2008]*. Il est à noter que sur ce graphe de 2008, les valeurs initiales en activités ne correspondent plus aux valeurs actuellement retenues comme nous venons de le voir.

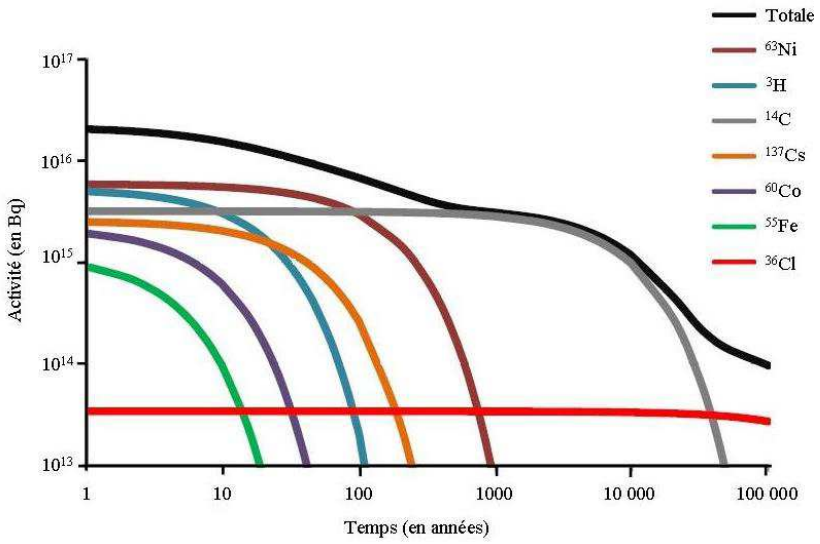


Figure 1-12: Evolution de l'activité des principaux radionucléides présents dans l'ensemble des déchets graphités *[ANDRA, 2008]*

Enfin, il est important de garder à l'esprit que l'influence de paramètres tels que la nature du coke de pétrole, le procédé de fabrication du graphite, l'historique de fonctionnement des réacteurs ou encore les procédés de démantèlement, sur cet inventaire n'est pas encore totalement établie.

3.2. Scénarii de gestion à long terme

En raison de la présence de radionucléides à vie longue dans les déchets graphités, le centre de stockage FA-VL devra principalement viser à confiner efficacement les déchets pendant une période de quelques 10^4 années. Pour cette échelle de temps, un stockage en couche géologique est nécessaire. Conformément aux orientations définies par l'ASN*[ASN, 2008]*, la couche géologique doit être stable sur une période d'au moins 10 000 ans, être très faiblement perméable (pour limiter le transfert des radionucléides par voie d'eau vers la surface et les nappes situées à proximité) et posséder une épaisseur supérieure ou égale à 50 mètres pour assurer la sûreté à long terme. A ce titre, des formations argilo-marneuses sont plus particulièrement recherchées. Outre leur imperméabilité, ces formations sont intéressantes car les feuillets d'argiles possèdent des surfaces chargées négativement qui sont susceptibles de fixer les cations, éléments les plus actifs (actinides mineurs, produits de fissions) sur de longues périodes. Par conséquent, les pics de dose à l'exutoire pourront être limités par une barrière naturelle *[DéchetsRadioactifs]*. Il est important de noter que le ^{36}Cl, qui est un anion, ne sera pas retenu dans l'argile, du fait du phénomène d'exclusion anionique. C'est pourquoi ce dernier est particulièrement pris en compte pour le dimensionnement du stockage.

Les études menées par l'ANDRA jusqu'en 2009 ont conduit à proposer un stockage en l'état du graphite sous couverture intact (SCI). La Figure 1-13 illustre ce concept de SCI *[ANDRA]*.

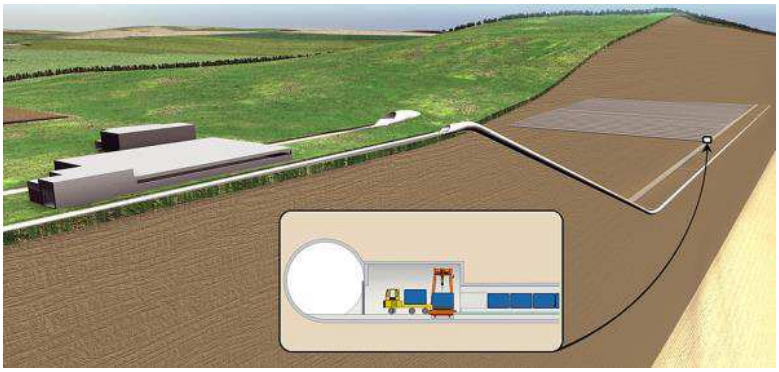


Figure 1-13: Illustration d'un centre de Stockage sous Couverture Intacte *[ANDRA]*

La Commission Nationale d'Evaluation a recommandé que les alvéoles de stockage du SCI français, accessibles via des galeries souterraines, soient implantées dans une couche argileuse d'une centaine de mètres d'épaisseur à une profondeur comprise entre 50 et 200 mètres. Une fois remplies, des scellements seront mis en place et les accès seront comblés par les déblais du site *[ANDRA_DocumentTechnique, 2012]*.

Depuis 2010, l'absence de candidature de communes pour accueillir le SCI associée aux avancées techniques faites en matière de procédés de décontamination et de caractérisation des déchets, ont incité l'ANDRA et les producteurs de déchets à envisager des alternatives au stockage en l'état du graphite. Actuellement, trois options sont envisagées *[ANDRA_DocumentTechnique, 2012]* :

- La première option alternative envisagée est basée sur **le tri des déchets graphités.** Les chemises, possédant un inventaire important en ^{36}Cl, pourraient être stockées dans un stockage géologique profond tandis que le graphite d'empilement serait dirigé vers un centre de Stockage en Couverture Remaniée (SCR). Toutefois pour valider ce scénario, il faudra que l'inventaire final en RN à vie longue et mobile de l'empilement soit faible et compatible avec les caractéristiques du site du SCR.
Les Figure 1-14 (a) et (b) sont respectivement des représentations du SCR et du stockage géologique profond Cigéo *[ANDRA]*.

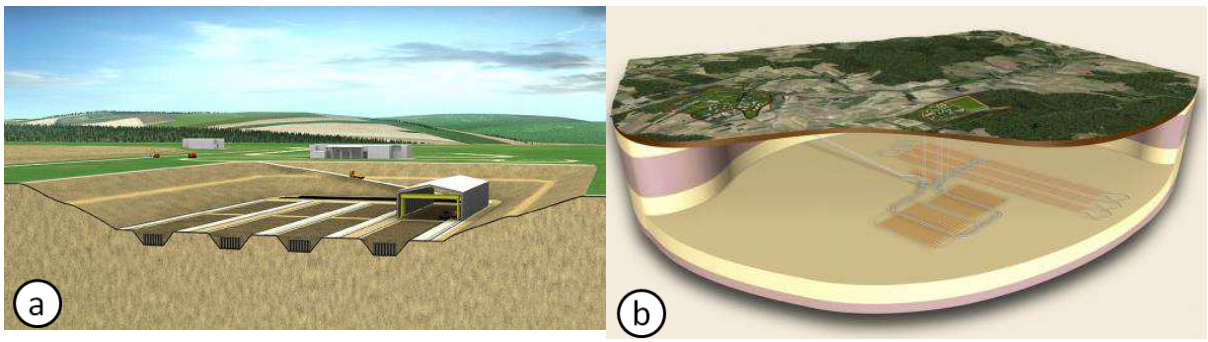


Figure 1-14: (a) Centre de Stockage en Couverture Remaniée (SCR) (b) Stockage géologique profond Cigéo *[ANDRA]*

Le SCR sera creusé dans une couche argileuse de 10 à 15 mètres d'épaisseur. Une excavation permettra de créer les alvéoles de stockage où les colis de déchets seront empilés. Une fois rempli, le stockage sera rebouché par de l'argile compactée.
Le projet de stockage en formation géologique profonde appelé Cigéo, prévu en premier lieu pour les déchets moyennement et hautement actifs, sera implanté à 500 mètres de profondeur dans une couche d'argilite du callovo-oxfordien *[ANDRA]*.

- La seconde option envisagée pour le stockage des déchets graphités est basée sur **leur décontamination.** Le stockage du graphite partiellement décontaminé en SCR dépendra de l'efficacité du procédé de décontamination et des caractéristiques du site. Le stockage des résidus concentrés, issus du traitement, dans Cigéo via éventuellement un entreposage d'attente sur ICEDA (Installation de Conditionnement et d'Entreposage de Déchets Activés) sera également à l'étude.

- La troisième option est basée sur **la gazéification totale du graphite décontaminé**. Tout comme pour l'option précédente, le stockage des résidus concentrés du procédé de traitement dans Cigéo via éventuellement un entreposage d'attente sur ICEDA sera étudié.

Pour consolider ces scénarii, diverses actions seront menées d'ici 2015 afin de définir une solution définitive de stockage des déchets graphités. Il est à noter que d'autres déchets FA-VL, pourront être stockés conjointement aux déchets graphités. Il s'agit des déchets radifères, provenant de l'industrie du radium et de l'extraction des terres rares ainsi que des objets autrefois à usage familial (fontaine au radium, paratonnerres, détecteurs d'incendie…) *[ANDRA_Inventaire, 2012]*.

<u>En résumé :</u> Aujourd'hui, la gestion à long terme des déchets graphités est encore à l'étude en France. La spécificité de cette gestion est liée à la présence de radionucléides à vie longue dont les plus préoccupants sont le ^{36}Cl, pour son extrême mobilité dans l'environnement et le ^{14}C, pour son inventaire initial important, associé au risque de présence d'une fraction organique mobile. Leurs inventaires, actuellement estimés à 5,5 TBq et 1 200 TBq respectivement, doivent encore être affinés. Parmi les radionucléides à vie courte, le risque de relâchement de ^{3}H est également pris en compte pour la phase d'exploitation du centre de stockage. D'autre part, l'étude de différents procédés de décontamination du graphite nucléaire irradié a permis d'envisager de nouvelles alternatives au stockage direct de ces déchets.

4. Positionnement de ma thèse

Quel que soit le scénario de gestion envisagé, les études de sureté à long terme montrent que la performance du stockage dépendra de l'inventaire radiologique des déchets, du terme source résiduel et des caractéristiques du site *[ANDRA_DocumentTechnique, 2012]*. Comme nous l'avons vu précédemment, la méthode d'identification calcul-mesure a d'ores et déjà permis d'affiner l'inventaire radiologique des graphites irradiés EDF. Cependant, la lixiviation du graphite par l'eau de démantèlement est susceptible de faire évoluer cet inventaire tout comme la resaturation en eau du site de stockage peut conduire au relâchement d'un terme source résiduel. De ce fait, il est important que la fraction d'inventaire mobilisable en solution aqueuse soit quantifiée.

Jusqu'à présent, différentes études ont été menées sur les graphites français pour consolider et approfondir les connaissances portant sur le comportement du ^{36}Cl en réacteur et vis-à-vis de la lixiviation *[C-E.Vaudey, 2010; J.Comte and C.Guy, 2010; L.Vendé, 2012]*. En ce qui concerne le ^{14}C, seules des études de lixiviation ont été réalisées *[L.Vendé, 2012]*. Elles ont pu mettre en évidence qu'après 500 jours, seule une très faible fraction de l'inventaire de ^{14}C (<1%) était relâchée en phase liquide et en phase gaz. Une cinétique rapide de relâchement suivie d'une cinétique plus lente ont été observées. Pour expliquer ces résultats, deux mécanismes de relâchement ont été avancés sans pouvoir en privilégier un. Le premier mécanisme serait lié à l'existence de deux spéciations du ^{14}C avec l'une plus labile tandis que le second mécanisme suivrait une loi de diffusion précédée d'un relâchement initial, ou d'un effet de retard dû à une imprégnation d'eau dans le graphite. Aussi, pour trancher entre ces deux mécanismes et compléter les connaissances actuelles, mon travail de thèse vise à approfondir les études sur le comportement du ^{14}C et de ses précurseurs en réacteur. De plus, dans l'optique d'une décontamination du graphite avant stockage, ces données sont primordiales pour choisir et optimiser les procédés de décontamination.

4.1. Formation du ^{14}C en réacteur et inventaire radiologique

Le ^{14}C est formé en réacteur selon les réactions d'activation neutronique **^{13}C(n,g)^{14}C et ^{14}N(n,p)^{14}C**. La section efficace de capture neutronique de ces réactions dépend de l'énergie des neutrons thermiques qui dépend elle-même de la température du milieu *[EPRI, 2010]*. Le Tableau 1-6 récapitule l'énergie des neutrons thermiques et les sections efficaces des réactions ^{13}C(n,g)^{14}C et ^{14}N(n,p)^{14}C en fonction de la température du graphite *[ENDF, 2006 et 2010; EPRI, 2010]*.

Température du milieu (°C)	Energie des neutrons thermiques (eV)	Section efficace $^{13}C(n,g)^{14}C$ (barn)	Section efficace $^{14}N(n,p)^{14}C$ (barn)
17	0,023	0,0014	1,916
127	0,034	$1,18 \times 10^{-3}$	1,576
177	0,039	$1,10 \times 10^{-3}$	1,471
377	0,056	$9,19 \times 10^{-4}$	1,228
427	0,060	$8,88 \times 10^{-4}$	1,186

Tableau 1-6: Energie des neutrons thermiques et sections efficaces des réactions $^{13}C(n,g)^{14}C$ et $^{14}N(n,p)^{14}C$ en fonction de la température du réacteur *[ENDF, 2006 et 2010; EPRI, 2010]*

D'un point de vue probabiliste, l'activation neutronique de l'azote est bien plus favorable puisque sa section efficace est largement supérieure à celle du ^{13}C. Toutefois, la quantité importante de ^{13}C dans le graphite (abondance isotopique ^{13}C : 1,07 ± 0,08 % *[NNDC]*) tend à réduire ce déséquilibre. Finalement la prédominance de l'une de ces réactions sur l'autre dépend de la teneur en azote dans le graphite. La Figure 1-15 représente la quantité de ^{14}C formée par les deux réactions d'activation neutronique en fonction de la concentration en ^{14}N. Les sections efficaces des deux réactions variant de la même manière en fonction de la température, les résultats obtenus pour chaque température sont sensiblement les mêmes.

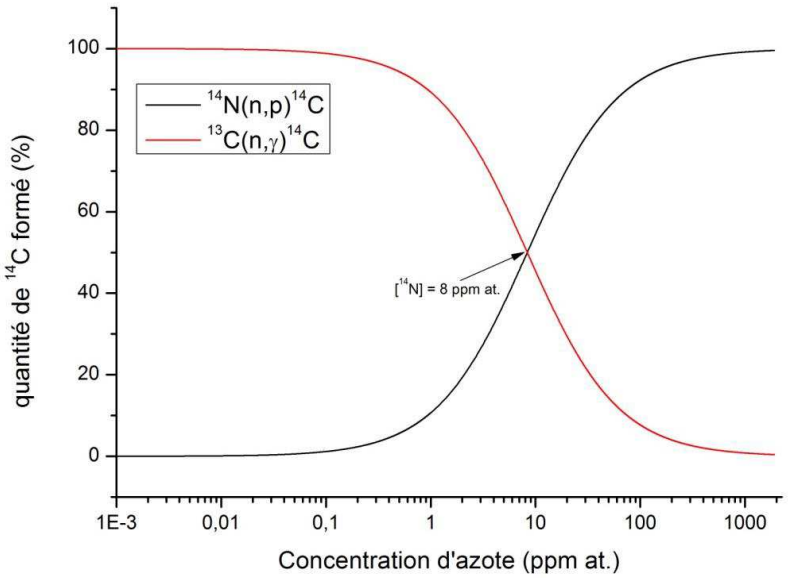


Figure 1-15: Quantité de ^{14}C formé par les réactions $^{13}C(p,g)^{14}C$ et $^{14}N(n,p)^{14}C$ en fonction de la teneur d'azote dans le graphite

D'après cette figure, nous constatons que les deux réactions s'équilibrent lorsque la teneur en azote atteint environ 8 ppm at. En conséquence, pour se prononcer sur la voie principale de formation du ^{14}C dans le graphite, il est indispensable d'identifier et de quantifier les différentes sources d'azote en réacteur ainsi que les mécanismes pouvant induire son relâchement.

Dans le cas du graphite nucléaire, les matériaux carbonés (coke de pétrole et brai de houille) utilisés pour la fabrication du graphite et l'air emprisonné dans la porosité fermée sont des sources internes. Le gaz caloporteur et les entrées d'air réalisées pendant les cycles de maintenance du réacteur sont des sources externes. Les premières ne contribuent que de façon limitées à l'apport d'azote contrairement aux sources externes qui sont renouvelées.
Comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie traitant de l'inventaire radiologique, la concentration en azote et, par extension, la quantité de ^{14}C formée à partir de cette impureté, sont difficiles à estimer. En effet, la nature des matériaux utilisés pour la fabrication du graphite et l'historique de fonctionnement du réacteur peuvent fortement influencer le résultat.

Les teneurs en azote mentionnées dans la littérature *[CEA/DAM, 1994; CEA/VA, 1997; C. Wood, 2006; L.Petit, 2009]* varient entre 10 et 200 ppm at. selon les graphites analysés. Bien que les conditions de réalisation de ces mesures ne soient pas toujours bien décrites, ces dernières semblent indiquer que le ^{14}C est en majorité formé via l'activation neutronique de l'azote. Cependant, l'une des principales conclusions du travail d'inventaire d'EDF indique que le ^{14}C restant dans le graphite en fin de vie du réacteur est principalement issu de l'activation neutronique de ^{13}C. En effet, une quantité très faible voire nulle de ^{14}C restant est issue de l'activation neutronique de l'azote et un déficit de ^{14}C provenant de ^{13}C est également observé *[B. Poncet, 2008]*. Il semble donc qu'un relâchement préférentiel du ^{14}C provenant de l'azote ou de l'azote lui-même se produit en réacteur.

4.2. Description de mon travail de thèse

Dans ce contexte, mon travail de thèse a été développé autour de deux axes complémentaires dédiés à la consolidation de l'inventaire radiologique du ^{14}C et à l'étude d'un procédé de purification.
Dans la première partie de mon travail, j'ai cherché à simuler expérimentalement le comportement en réacteur de ^{14}C et de son précurseur ^{14}N afin d'obtenir des données sur leur localisation et leur spéciation dans le graphite irradié en fin d'exploitation.
Les données ainsi acquises ont ensuite été intégrées dans la deuxième partie de mon travail consacré à la faisabilité d'un procédé de décontamination thermique en atmosphère oxydante. Conformément au brevet déposé par EDF *[G. Laurent, 2010],* la vapeur d'eau a été choisie comme atmosphère oxydante.

Le graphite étudié dans cette étude provient d'un rondin inactif du réacteur UNGG SLA2. L'implantation ionique de ^{13}C et ^{14}N est utilisée respectivement pour simuler la présence d'atomes de ^{14}C déplacés par recul en dehors de la maille cristallographique du graphite et enrichir le matériau en azote selon un profil de concentration en profondeur connu. Le comportement des éléments implantés est étudié vis-à-vis de la température, de la radiolyse et de l'irradiation. Il s'agit des principaux paramètres influençant le comportement des éléments dans les matériaux en réacteur. Ils seront regroupés par la suite sous la dénomination de « conditions réacteurs ». Ils sont étudiés de manière couplée et découplée afin de préciser l'influence de chacun sur le comportement de ^{13}C et ^{14}N.

Les résultats obtenus en termes de comportement, de localisation et de spéciation devraient permettre de consolider les conclusions de l'inventaire EDF, aider à la compréhension des résultats sur le comportement de ^{14}C vis-à-vis de la lixiviation et contribuer à optimiser un procédé de décontamination thermique du graphite en atmosphère oxydante.

La suite de ce manuscrit est composée de quatre chapitres.

Le premier est une étude bibliographique détaillant l'état des connaissances actuelles sur l'évolution du graphite nucléaire en réacteur et sur le comportement du précurseur ^{14}N et du ^{14}C vis-à-vis de la température et de l'irradiation neutronique. L'objectif du second chapitre est de présenter la préparation des échantillons implantés ainsi que la caractérisation de leurs états initiaux (profil d'implantation, microstructure) qui serviront de référence.

Les deux derniers chapitres exposent les résultats obtenus respectivement sur le comportement de ^{14}N et de ^{13}C en conditions réacteurs et sur le comportement de la matrice graphite et du ^{13}C implanté lors de traitements thermiques en présence de vapeur d'eau.

Chapitre 2:
Etude Bibliographique

Table des matières

L'objectif de ce chapitre construit autour de trois parties est de se familiariser avec les données de la littérature portant sur **(i)** le graphite nucléaire et son évolution en réacteur, **(ii)** la quantification du précurseur azote dans le graphite nucléaire et son comportement en réacteur et **(iii)** la spéciation du ^{14}C et son comportement en réacteur ou lors de procédés de décontamination thermique ou chimique.

Partie 1: Evolution du graphite nucléaire - De la fabrication à l'utilisation en réacteur

Après avoir présenté le procédé de fabrication du graphite nucléaire et ses conséquences sur sa structure, nous nous intéresserons à l'évolution de ce matériau en réacteur. Nous verrons tout d'abord les effets de l'irradiation neutronique sur les propriétés structurales et physiques du graphite. Nous ferons ensuite le point sur les connaissances actuelles de l'effet de la température sur l'oxydation des matériaux graphitiques et nous terminerons par une présentation des principaux schémas réactionnels de la radiolyse du gaz caloporteur à l'origine de l'usure du graphite par corrosion radiolytique et de la formation de dépôts pénalisants pour le rendement du réacteur.

1. Synthèse et caractéristiques du graphite nucléaire vierge

1.1. Matériaux et procédé de fabrication

Le coke de pétrole est la matière première principale utilisée dans la synthèse du graphite nucléaire. Il est obtenu par craquage[1] des résidus de distillation du pétrole. Ce « coke vert » présente différentes microstructures (à aiguille, en éponge ou isotrope) selon ses conditions d'obtention *[P.Cornuault, 1981]*. Il est ensuite calciné à environ 1000°C de façon à le densifier et éliminer le maximum de matières volatiles *[M.Brié, 1993]*. Différents cokes de grande pureté, riches en hydrogène et pauvres en oxygène ont été utilisés pour fabriquer le graphite nucléaire des réacteurs français. Le Tableau 2-1 présente le type et la densité des cokes utilisés pour la fabrication du graphite des réacteurs UNGG EDF *[J.-P. Bonal et al., 2002]*. Ces cokes proviennent de deux raffineries situées aux Etats-Unis : Lockport et Lima. Les cokes employés possèdent une densité apparente élevée.

Réacteur	Type du coke	Densité (g/cm^3)
Chinon A1	Lockport L	1,696
Chinon A2	Lockport L	1,671
Chinon A3	Lockport L	1,700
Chinon A3 (fin de campagne)	Lockport M	1,669
Saint Laurent A1	Lockport M	1,683
Saint Laurent A2	Lima	1,684
Bugey 1	Lima	1,685

Tableau 2-1: Caractéristiques des cokes utilisés dans les centrales EDF [J.-P. Bonal et al., 2002]

[1] Procédé consistant à casser une molécule organique en éléments plus petits. Le résultat obtenu dépend des paramètres de température et de pression.

La Figure 2-1 schématise le procédé de fabrication du graphite nucléaire décrit ci-dessus *[J-P.Bonal and J-C.Robin, 2006]*.

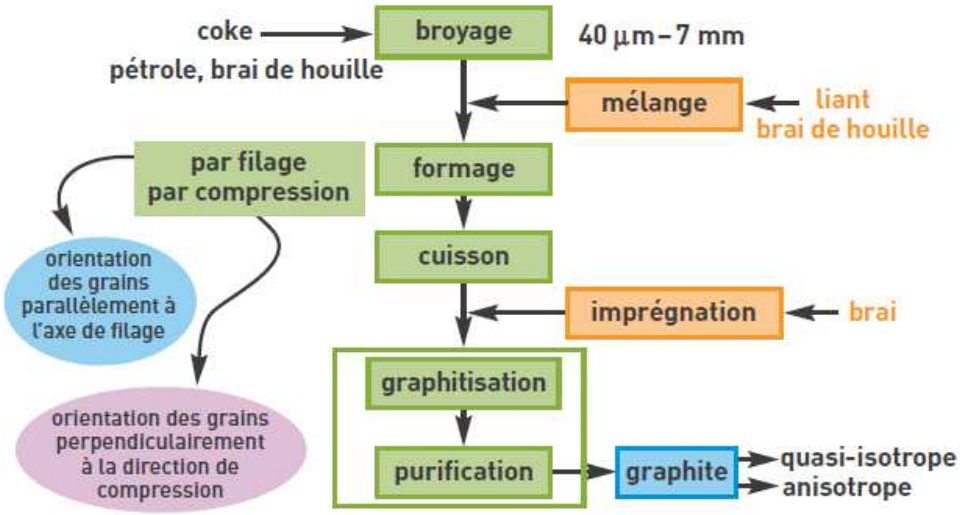


Figure 2-1: Procédé de fabrication du graphite nucléaire *[J-P.Bonal and J-C.Robin, 2006]*

Dans le procédé de fabrication du graphite, le coke calciné est en premier lieu **broyé** *[D. E. Baker, 1971; M. Gauthron, 1986]***.** Un **tri** est ensuite effectué à l'aide de trois tamis de 1,6 ; 0,8 et 0,4 mm *[F.Bérenger, 2007]*. Les fragments ayant une granulométrie comprise entre [1,6 ; 0,8] mm et [0,8 ; 0,4] mm sont appelés « grains » tandis que les autres particules d'une granulométrie inférieure à 0,4 mm sont appelées « fines ». Plus de 50% de ces particules ont une taille inférieure à 74 µm. Ces différentes granulométries sont ensuite **mélangées** afin d'obtenir la densité voulue.

A 165°C, environ 25% de brai de houille liquide est ajouté pour lier les particules de coke ensemble. Ce brai est un déchet de la distillation du goudron de houille. Il est pâteux à des températures de l'ordre de 60-70°C, possède un rendement en carbone de l'ordre de 45 à 60% et est riche en molécules aromatiques *[F.Bérenger, 2007]*. Par ailleurs, lors de cette étape, de l'huile et des minéraux peuvent également être additionnés pour faciliter ultérieurement la mise en forme, la graphitation et le dégazage des impuretés, ainsi que pour limiter le fluage du produit lors des étapes de cuisson.

Ce cru est ensuite **mis en forme** à 110°C soit par filage soit par compression. La technique employée conditionne l'orientation des fragments de coke dans le produit final. La **cuisson** est ensuite réalisée à température croissante. Le brai commence à fondre et relâche les espèces volatiles qu'il peut contenir puis, à 480°C, il commence à se transformer en semi-coke. La montée en température doit se faire suffisamment lentement pour ne pas induire de fissures dans le matériau. Cette phase dure entre 3 et 5 semaines. En fin de cuisson, à 800°C, le produit a perdu environ 10% de sa masse et 3% de son volume par contraction.

L'étape suivante est la densification du produit par **imprégnation** de brai. Elle est réalisée à chaud dans un autoclave sous vide puis sous pression de façon à augmenter la pénétration du brai dans les porosités inter-granulaires. Le nombre d'imprégnations peut varier de 1 à 2 en fonction de l'utilisation du graphite en réacteur (empilement, chemise). Le brai utilisé est préférentiellement du brai de pétrole. Bien que possédant un rendement en carbone de seulement

35 à 40% *[H.Hering, 1965; A.Dekeyrel, 2010]* ce brai a été utilisé car, contrairement au brai de houille, il ne contient pas de particules insolubles risquant d'obstruer les pores *[M.Brié, 1993]*.

Les dernières étapes du procédé sont la **graphitation** et la **purification du graphite.** Elles sont réalisées simultanément dans un four porté à 3 000°C pendant une période de 21 à 27 jours. La purification se fait à l'aide de vapeurs de MgF_2 ou de NaF qui diffusent au travers du graphite et forment des fluorures gazeux avec les impuretés (bore, hydrogène, soufre, métaux). Le graphite obtenu présente alors une « qualité nucléaire », c'est-à-dire, avec une faible teneur en impuretés.. Il est à noter que dans certain cas, du Cl_2 a pu être utilisé pour l'étape de purification.

L'ensemble du graphite des réacteurs UNGG d'EDF a été produit par la société Pechiney située en Haute Savoie (devenue maintenant la société SGL Carbon) et la société Savoie Acheson (devenue UCAR). Les procédés mis au point produisent un graphite de qualité supérieure contenant peu d'impuretés.

1.2. Propriétés structurales

De par la nature des matériaux qui le constituent, nous venons de voir que le graphite nucléaire est un matériau hétérogène. Si nous nous intéressons maintenant à son organisation structurale, schématisée sur la Figure 2-2 *[J-P.Bonal and J-C.Robin, 2006]*, nous constatons que celle-ci est complexe et qu'elle diffère selon l'échelle d'observation.

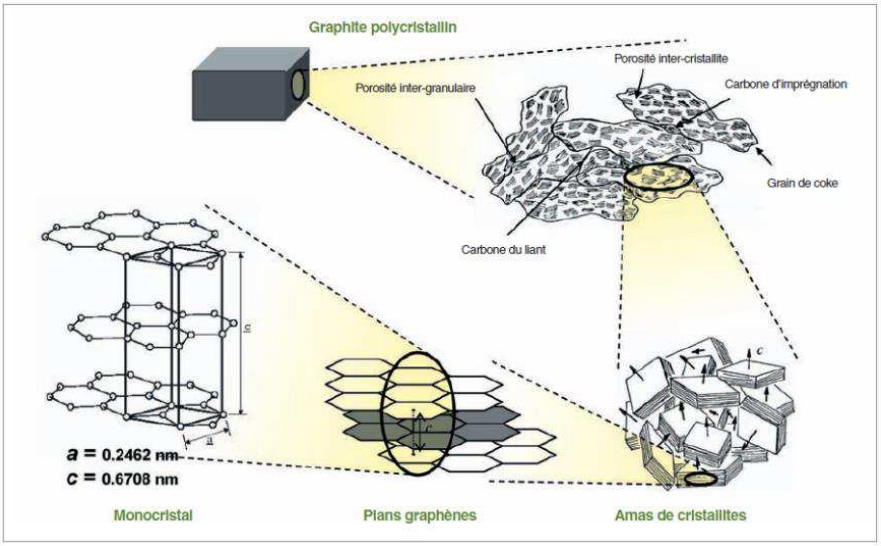


Figure 2-2: Organisation multi-échelles : De l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique *[J-P.Bonal and J-C.Robin, 2006]*

A l'échelle millimétrique, le caractère polygranulaire du graphite nucléaire donne lieu à la présence d'une porosité totale non négligeable de l'ordre de 25 % pour du graphite nucléaire Lockport L *[J.Comte et al., 2010]*. Cette porosité est composée d'une fraction fermée (~4%) formée lors du procédé de fabrication par contraction des plans graphènes selon l'axe c. La fraction ouverte est constituée de pores inter-granulaires de différentes tailles. Une étude de

M.Bocquet *[M. Bocquet, 1962]* montre que pour des graphites nucléaires non imprégnés possédant tous un volume poreux comparable, la distribution en taille des diamètres d'accès aux pores varie en fonction de la nature du coke utilisé. Par la suite, cette distribution est modifiée en fonction du nombre d'imprégnation. Pour du coke L, une double imprégnation a pour effet de diminuer le nombre de pores possèdant un rayon d'accès important compris entre [1,25 ; 7,5] µm et [37,5 et 1 250] nm et d'augmenter celui correspondant à des rayons d'accès plus petits, compris entre [18,7 ; 7,5] nm. Ces différences de répartition du volume poreux ont une influence dans le cas de phénomènes (purification, oxydation ...) liées à la perméabilité du graphite aux gaz. Les limitations de l'imprégnation sont dues aux problèmes de pénétration des liquides très visqueux et/ou non mouillant à l'intérieur des pores *[M. Jacques et al., 1994]*. Il est à noter qu'une partie de la porosité est créée lors du départ des espèces volatiles durant la phase de cuisson.

A l'échelle micrométrique, on observe des amas de sous-ensembles appelés cristallites et assimilables à des monocristaux. Chaque cristallite correspond à un empilement de plans graphènes à l'intérieur desquels les atomes de carbone sont répartis selon un motif hexagonal. La cuisson permet dans un premier temps d'organiser entre eux quelques motifs hexagonaux, formant des fragments de plans graphènes. L'empilement de deux à trois plans graphènes partiels est appelé Unité Structurale de Base (USB). Ces USB sont initialement orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Entre 600°C et 2 000°C, les USB isolées coalescent pour former tout d'abord des colonnes isolées plus importantes qui deviendront ensuite des couches aromatiques continues mais distordues. On parle alors de carbone turbostratique *[A.Dekeyrel, 2010]*. Au-delà de 2000 °C et jusqu'à des températures de 3 000°C la structure du graphite se met en place. Les couches aromatiques s'aplanissent et forment des domaines cohérents de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Cette évolution est schématisée sur la Figure 2-3 où elle est également illustrée à droite par des clichés obtenus en microscopie électronique à transmission haute résolution *[J.N.Rouzaud and A.Oberlin, 1989]*.

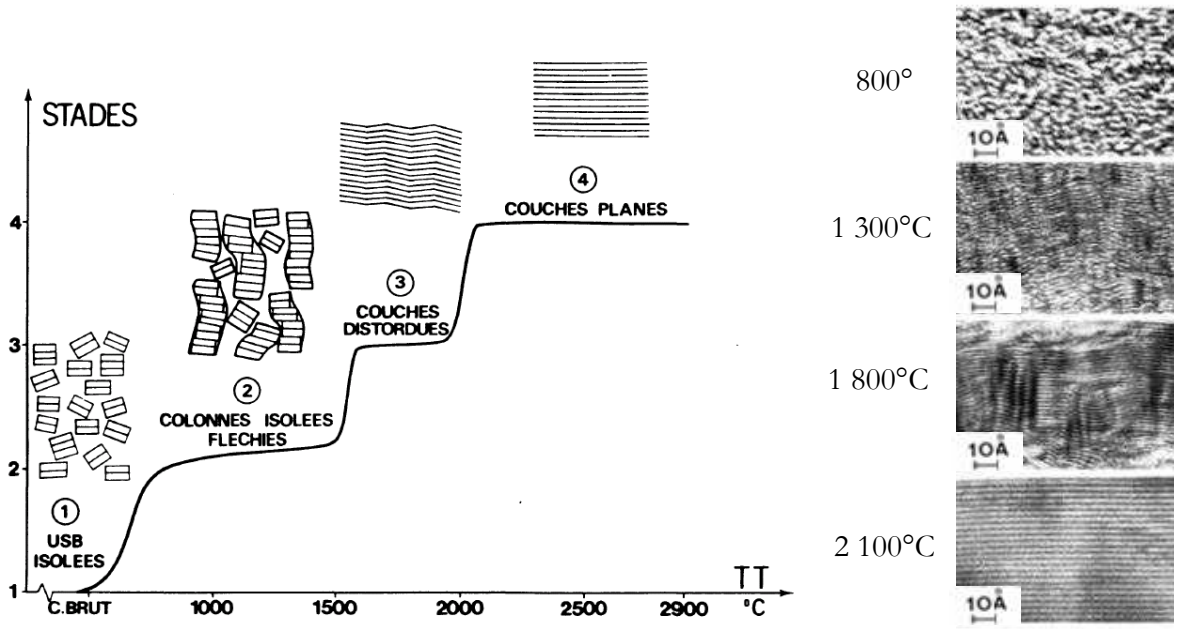


Figure 2-3: Evolution de la structure du carbone au cours de la cuisson et de la graphitation illustrée à droite par des clichés obtenus en microscopie électronique à transmission haute résolution *[J.N.Rouzaud and A.Oberlin, 1989]*

De façon générale, à l'échelle micrométrique, les plus grands domaines de cohérence structurale sont observés à l'intérieur des grains. Ils sont constitués de plusieurs sous domaines orientés dans la même direction. Ceci peut être observé au microscope en lumière polarisée-analysée comme le montre la Figure 2-4 *[M.R.Ammar and J-N.Rouzaud, 2010]*.

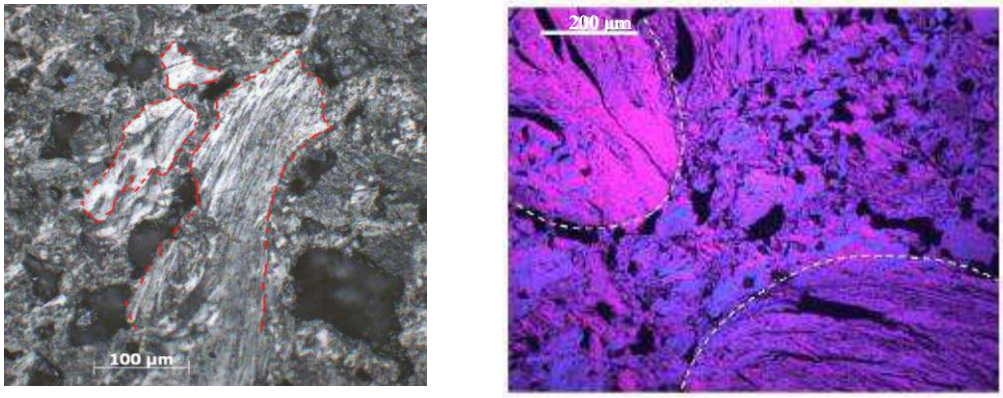


Figure 2-4: Observation en lumière polarisée-analysée des domaines de cohérence du graphite nucléaire. Les lignes en pointillés délimitent de grands domaines de cohérence qui correspondent à des grains et sont là pour guider l'œil *[M.R.Ammar and J-N.Rouzaud, 2010]*.

Sur le cliché de droite de la Figure 2-4, une lame quart d'onde a été utilisée pour une meilleure distinction des domaines de cohérences. Ainsi, contrairement aux grains délimités par les lignes en pointillées, le liant est caractérisé par de très petits domaines isochromatiques et une forte porosité.

Au sein des cristallites des imperfections existent et distinguent le graphite nucléaire du graphite naturel. Il peut s'agir **(i)** de lacunes, lorsqu'un atome de carbone manque au sein d'un plan graphène **(ii)** de défauts d'empilement, lorsque la séquence ABA d'empilement des plans n'est pas maintenue ou encore **(iii)** d'une déclinaison lorsque les plans ne sont pas parfaitement parallèles. La Figure 2-5 illustre ces trois phénomènes *[H. O. Pierson, 1993]*.

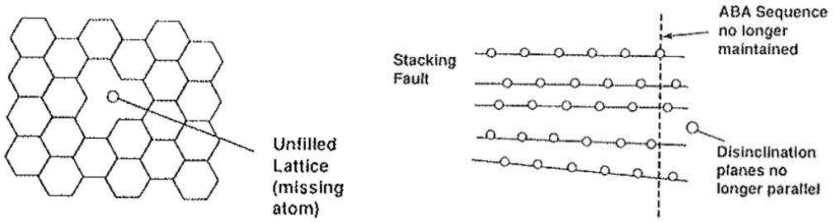


Figure 2-5: Schémas des imperfections (lacunes, défauts dans la séquence ABA, déclinaison) pouvant être rencontrées dans les cristallites du graphite *[H. O. Pierson, 1993]*

1.3. Inventaire des impuretés

Au sein de la structure carbonée du graphite nucléaire se trouvent également des impuretés à l'état de trace. Nous avons vu dans le chapitre 1 que leur activation neutronique était à l'origine des principaux radionucléides présents dans le graphite irradié. Outre cet aspect radiologique, les impuretés sont problématiques durant le fonctionnement du réacteur puisque certaines d'entre elles, comme nous allons le voir, se comportent comme des poisons neutroniques et diminuent le rendement du réacteur.

Le Tableau 2-2 rassemble des données de la littérature portant sur les sections efficaces de captures neutroniques de certaines de ces impuretés et donne leurs concentrations, mesurées dans du graphite d'empilement ou de chemises des centrales UNGG *[M.Brié, 1993; I.Bresard and J-P.Bonal, 2000; C-E.Vaudey, 2010]*. La colonne $D\sigma_C$ correspond à la section efficace d'absorption totale du graphite pour 1 ppm d'impureté. Il est à noter que les valeurs mentionnées dans ce tableau ne doivent être considérées que comme des ordres de grandeurs. En effet, des analyses réalisées par le CEA sur des graphites UNGG montrent que les résultats peuvent varier sensiblement au sein du graphite d'un même réacteur et parfois même pour un échantillon analysé plusieurs fois *[B. Poncet, 2008, 2008a]*.

De façon générale, pour un réacteur donné, l'ordre de grandeur de ces impuretés est quasiment le même entre le graphite d'empilement et le graphite de chemise. Pour certaines impuretés telle que le samarium, les concentrations peuvent être très différentes d'un réacteur à l'autre. Finalement, nous constatons que les principaux poisons neutroniques présents dans le graphite sont le bore, le lithium et le cadmium. Dans une moindre mesure, du fait de leur très faible concentration, nous retrouvons le gadolinium, le samarium et l'europium. Viennent ensuite l'hydrogène, le chlore, le vanadium, le titane et le fer. Dans les moins capturants, mais largement répandus à l'état naturel se trouvent, le calcium et le sodium.

			Teneur en impureté dans le graphite d'empilement (en ppm)						Teneur en impureté dans le graphite de chemise (en ppm)		
	σ_c (barn)	$D\sigma_c$ (barn)x10^{-6}	Chinon A1	Chinon A2	Chinon A3	St Laurent A1	St Laurent A2	Bugey 1	Chinon A2	Chinon A3	SLA1 / SLA2 / BU1
H	0,33 ± 0,03	3,927	*	20	*	*	20	20	20	20	*
Li	71,00 ± 0,10	122,9	0,15	0,03	*	0,08	0,07	0,10	0,0	0,0	0,1
B	755 ± 4	838,0	0,137	0,118	0,110	0,091	0,110	0,110	0,130	0,12	0,176
Na	0,505 ± 0,100	0,263	14	2	*	*	*	11	0,9	0,8	*
S	0,49 ± 0,02	0,184	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Cl	31,6 ± 1,0	10,7	6	10	*	*	*	*	12	*	*
Ca	0,43 ± 0,02	0,128	23	0,63	*	*	*	5	5,2	4,0	*
Ti	5,6 ± 0,4	1,405	0,00	0,75	*	*	*	*	0,2	*	*
V	5,1 ± 0,2	1,201	30,0	26,6	30,0	*	*	*	17,6	7,6	*
Fe	2,53 ± 0,06	0,544	0	4,1	*	*	*	7,0	3,7	5,0	*
Cd	2550 ± 100	272,4	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Sm	5500 ± 200	439,11	0,0252	0,0052	*	*	0,0015	0,0030	0,00180	0,00073	*
Eu	4600 ± 400	363,5	*	0,00030	*	*	0,00050	0,00062	0,00012	0,00080	*
Gd	46000 ± 2000	3521,1	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Dy	1100 ± 150	81,32	0,00065	0,00100	*	*	0,00075	0,00045	0,00085	0,00022	*

Tableau 2-2: Sections efficaces de captures neutroniques et concentrations de certaines impuretés mesurées dans du graphite UNGG d'empilement ou de chemise par analyses chimiques ou activation neutronique. ***[M.Brié, 1993; I.Bresard and J-P.Bonal, 2000; C-E.Vaudey, 2010]***

2. Irradiation neutronique : Conséquences sur la structure et les propriétés du graphite

2.1. Processus d'endommagement du graphite

En traversant la matière, les neutrons rencontrent principalement du vide et ils interagissent quasi exclusivement avec les noyaux de la matière par diffusion ou absorption *[P. Reuss, 2003]*. Il en résulte un cheminement relativement long et un libre parcours moyen de l'ordre du centimètre.

Nous avons vu dans le chapitre 1 que les neutrons produits en réacteurs possèdent une énergie moyenne de 2 MeV. Avec un modérateur graphite, il faut environ 115 collisions avec les atomes de carbone pour qu'un neutron de 2 MeV soit thermalisé *[J.P.Bonal et al., 2008]*. Lors de l'interaction avec un atome de carbone, la configuration optimale pour que le neutron perde un maximum d'énergie est une collision frontale purement élastique. L'énergie maximale cédée se calcule à partir de la relation (1) où A est la masse atomique du carbone et E_n, l'énergie du neutron incident *[AIEA, 2000]*:

$$E_{max} = \frac{4\times A}{(A+1)^2} \times E_n = 0{,}284 \times E_n \qquad (1)$$

En tenant compte de l'ensemble des angles de collision possibles, l'énergie moyenne cédée à l'atome de carbone primaire se calcule selon la relation (2)*[AIEA, 2000]*:

$$\overline{E_p} = \frac{1}{2} \times E_{max} = 0{,}142 \times E_n \qquad (2)$$

Connaissant le spectre des neutrons en réacteur (chapitre 1, figure 1-4), et sachant que l'énergie de liaison d'un atome de carbone dans le graphite est d'environ 7 eV *[AIEA, 2000]*, nous pouvons en déduire que dans la grande majorité des cas, l'atome de carbone primaire choqué (en anglais : Primary Knocked Atome noté PKA par la suite) sera déplacé de son site structural initial. Dans le cas du graphite, plusieurs auteurs *[D. T. Eggen, 1950; M. W. Lucas and E. W. J. Mitchell, 1964; T. Iwata and T. Nihira, 1971; G. L. Montet and G. E. Myers, 1971; S. M. Ohr et al., 1972]* ont estimé l'énergie E_d nécessaire pour déplacer de façon irréversible un atome carbone de son site initial et créer par conséquent une lacune. Selon leurs travaux, E_d est comprise entre 25 eV et 60 eV et semble dépendre de la température d'irradiation. L'atome de carbone déplacé perd son énergie par collisions inélastiques, lorsque son énergie est élevée, puis par collisions élastiques en fin de parcours. Selon Wright *[S.B.Wright, 1962]*, les collisions inélastiques, qui correspondent aux excitations électroniques, sont prédominantes tant que l'énergie de l'atome déplacé est supérieure à 25 keV. Des paires électron-trou se créent le long de la trajectoire du PKA. La majorité d'entre elles se recombine et conduit à un échauffement de la matrice qui se dissipe par diffusion thermique *[A.Chartier and L.VanBrutzel, 2012]*. Les paires ne se recombinant pas modifient les propriétés électriques du graphite comme nous le verrons ensuite. Lorsque l'énergie du carbone primaire choqué est comprise entre 1 keV et 1 MeV, la distance moyenne du déplacement, comprise entre 10^{-6} cm et 10^{-4} cm, est très supérieure à la distance interatomique. Il en résulte des cascades de collisions secondaires. Les chocs avec les atomes secondaires sont du type Rutherford et ces derniers acquièrent tous une énergie de l'ordre de 500 eV. Chaque grappe de cascades contient en moyenne moins de 10 atomes déplacés*[AIEA, 2000]*. Les atomes de

carbone déplacés de leurs sites structuraux engendrent des lacunes au sein des plans graphènes et viennent se loger en position interstitielle entre ces mêmes plans.
La Figure 2-6 représente de façon très schématique une cascade de collision engendrant des lacunes et des déplacements d'atomes dans le graphite *[AIEA, 2000]*.

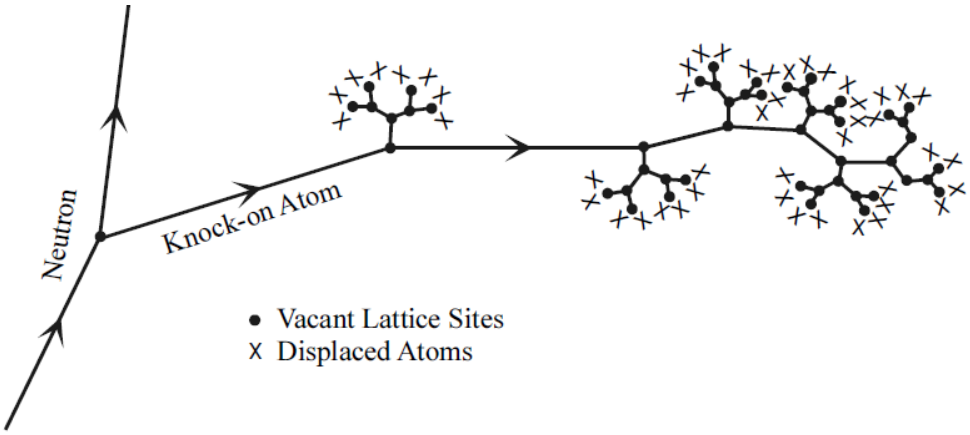


Figure 2-6: Schéma d'une cascade de collision engendrant des lacunes et des déplacements atomes dans le graphite nucléaire *[AIEA, 2000]*

En fin de cascade, en raison des faibles quantités d'énergie transmises, les déplacements des atomes sont inférieurs aux paramètres du réseau. Ainsi, les interstitiels ont une grande probabilité de s'annihiler avec une lacune proche ou de se réarranger pour former des défauts de types Interstitiel-Lacune (I-V) que nous verrons par la suite.

D'après la Figure 2-7, nous constatons que lorsque l'énergie du carbone primaire E_p est supérieure à 100 keV, le nombre d'atomes déplacés $v(E_p)$ atteint une valeur de saturation *[AIEA, 2000]*.

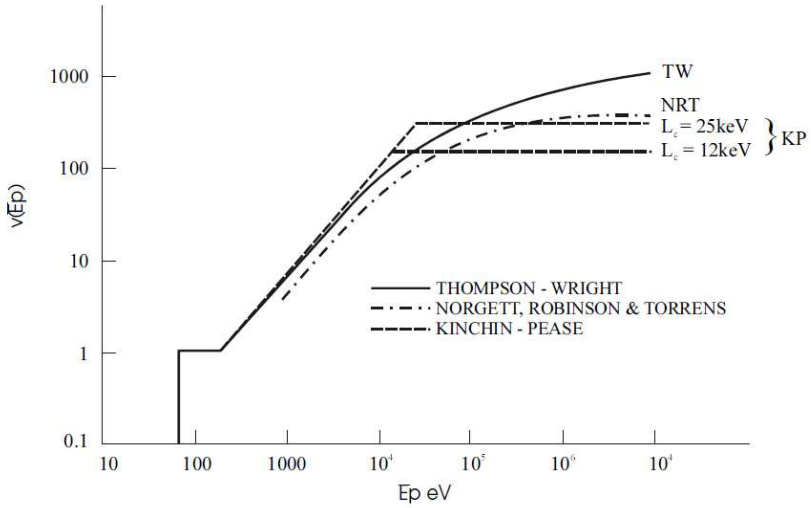


Figure 2-7: Quantité d'atomes déplacés en fonction de l'énergie du carbone primaire choqué *[AIEA, 2000]*

Ainsi, le degré d'endommagement du matériau à température et flux neutronique constants dépend du spectre neutronique. En 11,3 années de fonctionnement à équivalent pleine puissance, c'est-à-dire pour une fluence de $3{,}4 \times 10^{21}$ n.cm^{-2}, environ 2,6 déplacement par atome (dpa) sont créés dans le graphite du réacteur de SLA2 *[J-P.Bonal and J-C.Robin, 2006]*. Il est à noter que les rayonnements gamma, issus principalement de la fission, interagissent majoritairement avec la matrice graphite par effet Compton. Les excitations électroniques résultantes peuvent également provoquer des déplacements d'atomes *[A.Chartier and L.VanBrutzel, 2012]*

2.2. Conséquences de l'irradiation sur le graphite nucléaire

2.2.1. Aspect énergétique

Lorsqu'un atome de carbone est déplacé de sa position d'équilibre sous l'effet du bombardement neutronique, la paire de Frenkel (I-V), composée d'une lacune (V) et d'un interstitiel (I), est le type de défauts le plus simple créé *[J-P.Bonal and J-C.Robin, 2006]*. Cette configuration énergétiquement défavorable a comme conséquence une accumulation d'énergie connue sous le nom « d'énergie Wigner ». En effet, pour des températures d'irradiation inférieures à 120°C, des amas de 2 à 4 interstitiels sont principalement formés. Ces derniers, très peu mobiles, sont à l'origine d'une accumulation considérable d'énergie qui se traduit par un pic d'enthalpie différentielle (dH/dθ) situé autour de 200°C. Le graphite irradié reste énergétiquement stable tant que (dH/dθ) est inférieur à la capacité calorifique (Cp) du graphite à une température donnée. Lorsque cette condition n'est plus réalisée, la température s'élève de façon adiabatique et un relâchement spontané de chaleur se produit. La température du graphite peut alors atteindre 1 200°C *[J-P.Bonal and J-C.Robin, 2006]*. Ce phénomène a été à l'origine de l'incendie du réacteur expérimental anglais de Windscale en 1957. La Figure 2-8 présente l'effet de la température d'irradiation sur la quantité d'énergie emmagasinée par le graphite *[J.P.Bonal et al., 2008]*.

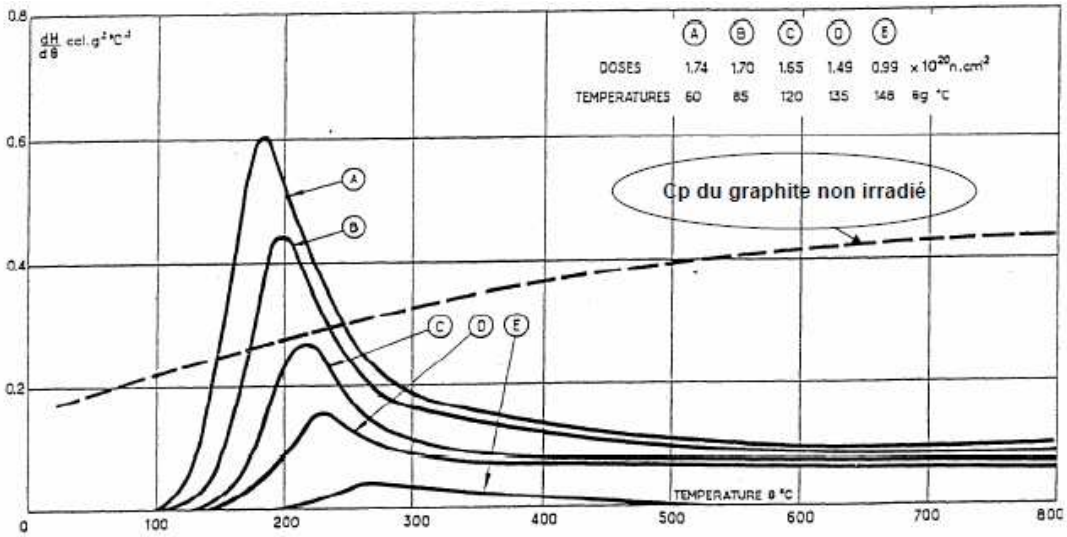


Figure 2-8: Effet de la température d'irradiation sur la quantité d'énergie emmagasinée par le graphite *[J.P.Bonal et al., 2008]*

Sur cette figure, nous constatons que le graphite irradié à 60°C et 85°C (respectivement courbes A et B) est énergétiquement instable car (dH/dθ) est supérieur à Cp. La majeure partie de l'énergie emmagasinée dans le « pic » à 200°C décroit lorsque la température d'irradiation augmente. Le graphite irradié devient énergétiquement stable (courbes B, C, D) lorsque la température est supérieure à 120°C. Cela signifie que pour des températures irradiations élevées, les défauts ne s'accumulent pas et sont guéris au fur et à mesure de leur formation *[J-P.Bonal and J-C.Robin, 2006]*.

Pour avoir une libération spontanée de l'énergie Wigner, il faut la double condition suivante :

- Température d'irradiation < 115°C
- Fluence neutronique engendrant plus de 0,11 déplacement par atome.

Ainsi, les réacteurs UNGG pour lesquels la température du graphite était en moyenne comprise entre 200°C et 500°C n'ont pas été concernés par le risque d'incendie lié au relâchement de l'énergie Wigner, car dans ces conditions d'exploitation (dH/dθ) est inférieur à Cp.

2.2.2. Variations dimensionnelles

Bien que la paire de Frenkel soit le type de défaut le plus simple créé lors de l'irradiation neutronique, la mobilité des interstitiels et, dans une moindre mesure, des lacunes, engendre un système complexe de défauts. Il existe par exemple le complexe (I-V) métastable. Dans cette configuration, l'atome de carbone déplacé se lie à un atome de carbone voisin d'une lacune et avec deux autres atomes de carbone du plan graphène inférieur. Les deux autres atomes de carbone voisins de la lacune forment entre eux une liaison covalente. La Figure 2-9 présente schématiquement ce type de défaut *[C. P. Ewels et al., 2003]*.

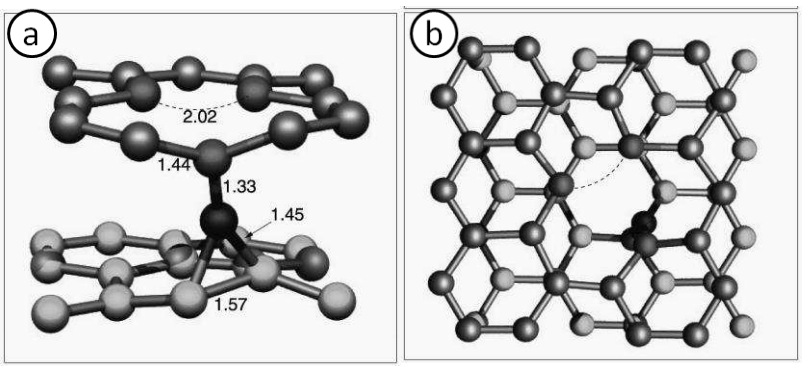


Figure 2-9: paire (I-V) métastable (a) vue de côté (b) vue du dessus. L'atome interstitiel est en noir; les atomes dans le plan inférieur sont plus clairs; la longueur des liaisons est exprimée en angstrom; la ligne en pointillés représente la liaison faible créée entre les atomes voisins de la lacune *[C. P. Ewels et al., 2003]*

Le complexe (I-V) métastable peut se recombiner en graphite « parfait » avec une énergie d'activation de 1,3 eV. Cette énergie correspond à l'énergie observée lors de la libération de l'énergie Wigner à 200°C. Cela laisse donc penser que ce type de défaut en est à l'origine.

Le défaut de Stone-Wales, consiste quant à lui en une rotation de 90° de deux atomes de carbone avec conservation de la longueur de la liaison. Il en résulte une modification structurale de la matrice graphite. La Figure 2-10 schématise le mécanisme impliqué dans le défaut de Stone-Wales *[L. Li et al., 2005]*.

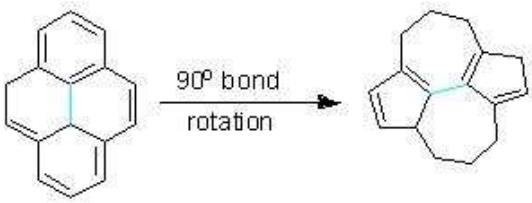


Figure 2-10: Défaut de Stone-Wales *[L. Li et al., 2005]*

Les interstitiels sont capables de diffuser entre les plans graphènes et en s'associant, forment de nouveaux plans graphitiques. On parle de boucles de dislocations et celles-ci contribuent à l'allongement du monocristal selon l'axe cristallographique c. La Figure 2-11 illustre l'allongement du monocristal selon l'axe c lorsqu'un ou plusieurs atomes de carbone se trouvent en position interstitielle *[J.P.Bonal et al., 2008]*.

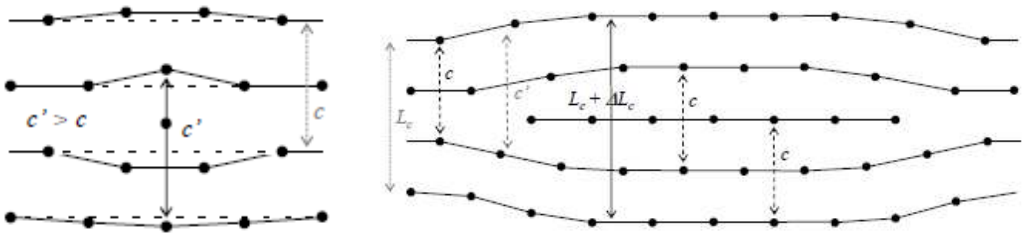


Figure 2-11: Allongement du monocristal selon l'axe c lié à la présence d'un ou plusieurs atomes de carbone interstitiels *[J.P.Bonal et al., 2008]*

De la même façon la présence de lacunes et leur coalescence conduit à une diminution de la taille des plans dans la direction cristallographique « a » comme illustré sur la Figure 2-12 *[J.P.Bonal et al., 2008]*.

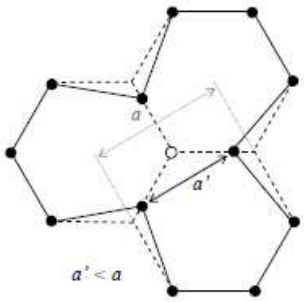


Figure 2-12: Contraction du cristal selon l'axe cristallographique « a » lié à la présence d'une lacune dans le plan *[J.P.Bonal et al., 2008]*

La température d'irradiation ayant un effet sur la mobilité des défauts, des différences de variations dimensionnelles sont observées en fonction de la température d'irradiation. Selon J.P. Bonal *[J.P.Bonal et al., 2008]*, pour des températures d'irradiation inférieures à 300°C, on observe une contraction selon l'axe a et une dilatation selon l'axe c. Pour des températures d'irradiation comprises entre 300°C et 700°C, une contraction selon les deux axes cristallographiques « a » et « c » est observée. D'autres paramètres comme le degré de graphitation ou encore l'isotropie du graphite peuvent avoir un effet sur la déformation du graphite irradié.

2.2.3. Modification des propriétés physiques

Les modifications structurales engendrées par l'irradiation neutronique ont des conséquences sur les propriétés physiques du graphite nucléaire. La Figure 2-13 présente l'évolution du module d'Young en fonction de la fluence neutronique pour différentes températures d'irradiation *[J-P.Bonal and J-C.Robin, 2006]*.

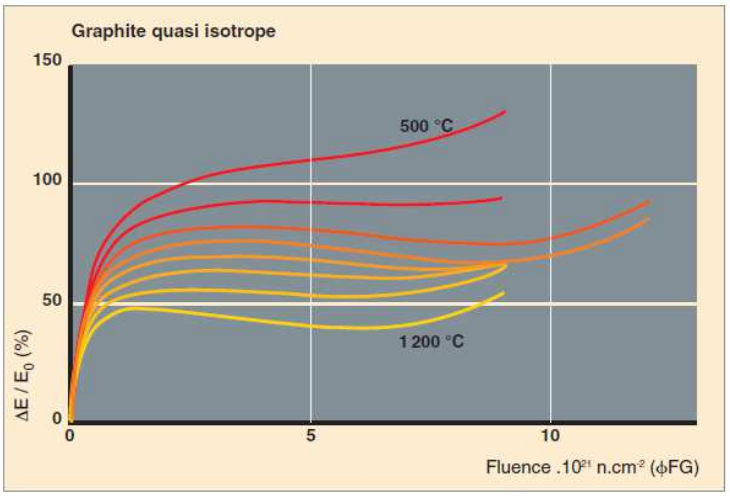


Figure 2-13: Variation relative du module d'Young E_0 d'un graphite polycristallin quasi-isotrope en fonction de la fluence neutronique pour différentes températures d'irradiation *[J-P.Bonal and J-C.Robin, 2006]*

De façon générale, pour une température d'irradiation donnée et quelle que soit la fluence neutronique, la valeur du module d'Young du graphite irradié augmente. Ce phénomène est dû à la présence d'interstitiels qui bloquent les déformations de cisaillement et rendent le graphite plus cassant. Cette contrainte sur les déformations de cisaillement diminue lorsque la mobilité des défauts est favorisée par l'augmentation de la température. L'augmentation de la valeur du module d'Young aux fortes fluences s'explique par la fermeture de la porosité due aux variations dimensionnelles du graphite *[J.P.Bonal et al., 2008]*.

La Figure 2-14 présente l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la fluence et de la température d'irradiation *[J-P.Bonal and J-C.Robin, 2006]*.

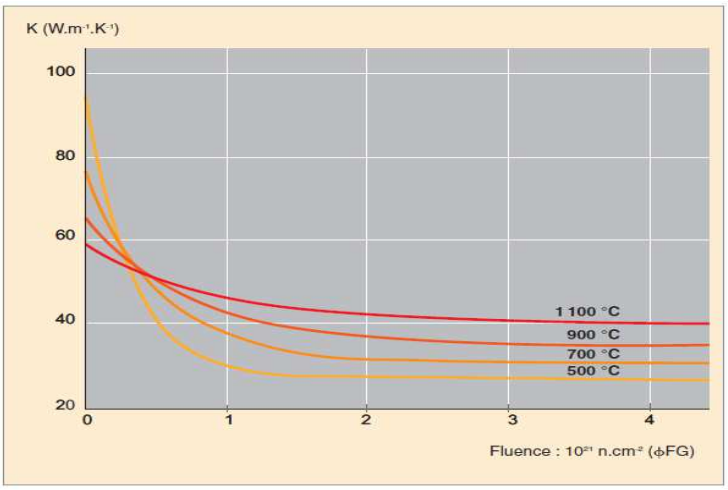


Figure 2-14: Variation de la conductivité thermique K d'un graphite polycristallin quasi-isotrope en fonction de la fluence neutronique pour différentes températures d'irradiation *[J-P.Bonal and J-C.Robin, 2006]*

L'augmentation de la fluence neutronique à température constante a pour effet de diminuer la conductivité thermique K. Cette diminution est très significative dès les basses fluences à faible température et est quasi monotone pour des températures élevées. Cette diminution est due aux lacunes créées au sein des cristallites qui limitent le libre parcours moyen des phonons. Ces lacunes sont guéries lors de la montée en température.

Enfin, selon *[AIEA, 2000]*, quelle que soit la température d'irradiation, la résistivité électrique augmente avec le flux neutronique. Néanmoins, pour un flux neutronique donné, la résistivité électrique augmente d'autant plus que la température est élevée. La Figure 2-15 présente l'évolution de la résistivité électrique du graphite irradié à basse température en fonction du flux neutronique intégré *[G. H. Kinchin, 1954]*.

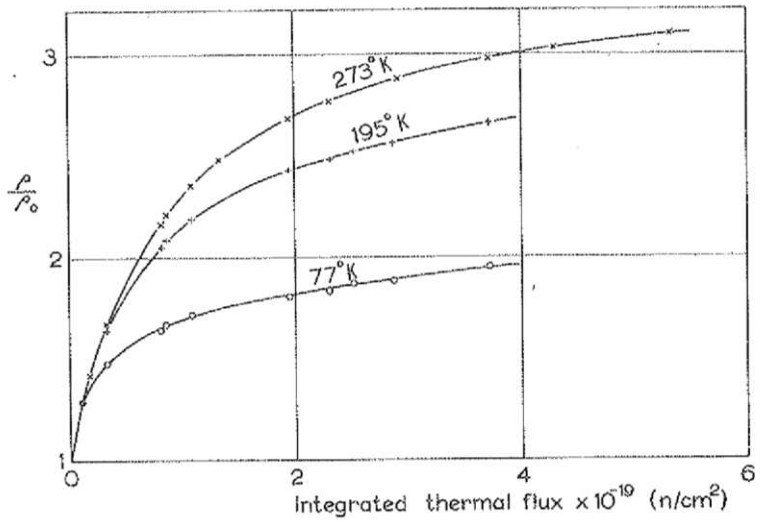


Figure 2-15 : Evolution de la résistivité électrique du graphite irradié en fonction du flux neutronique intégré *[G. H. Kinchin, 1954]*

Nous constatons que l'irradiation neutronique a pour effet d'augmenter la résistivité électrique du graphite. Ceci s'explique par le fait que sous irradiation, le nombre de centres de diffusion et de pièges à électrons augmente ce qui limite la mobilité des porteurs de charge.

3. Oxydation thermique du graphite en réacteur

3.1. Oxydation des matériaux graphitiques – Généralités

Les matériaux carbonés placés sous atmosphère ambiante se couvrent d'une couche de molécules adsorbées qui peuvent être chimisorbées ou physisorbées. En grande majorité, les couches chimisorbées (liaison covalente entre la molécule et le solide) sont constituées par des molécules oxygénées formant des complexes superficiels polaires attirant des molécules d'eau lesquelles forment des couches physisorbées (liaisons Van der Waals avec la couche chimisorbée) *[M.Gouider, 2004]*. La Figure 2-16 présente un exemple de fonctions oxygénées chimisorbées sur les bords des plans graphènes appelés surfaces prismatiques du graphite *[M.Gouider, 2004]*.

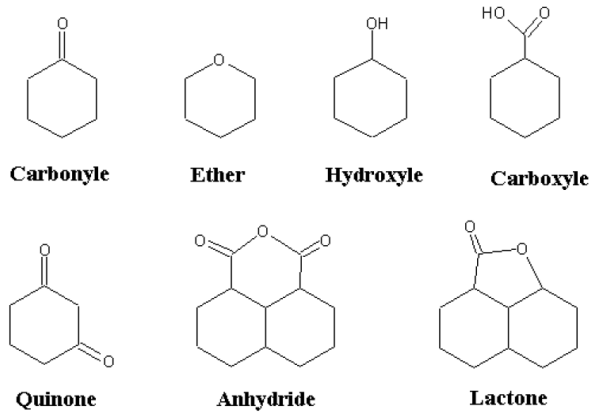


Figure 2-16: Exemples de fonctions oxygénées chimisorbées sur les surfaces prismatiques des matériaux graphitiques *[M.Gouider, 2004]*

Les surfaces prismatiques ainsi que les défauts des plans graphènes constituent des sites privilégiés de chimisorption des molécules oxygénées. Ces sites interviennent dans la gazéification du graphite et sont appelés sites actifs.

Les réactions de gazéification du graphite les plus efficaces sont celles présentées ci-dessous *[M.Gouider, 2004]* :

<u>Avec O_2</u> : $\frac{1}{2}O_2 + C_{graphite} \rightleftharpoons CO$ (3) DH°= -110,4 kJ/mol

et $O_2 + C_{graphite} \rightleftharpoons CO_2$ (4) DH°= -393,2 kJ/mol

<u>Avec CO_2</u> : $C_{graphite} + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ (5) DH°= + 172,5 kJ/mol (réaction de Boudouard)

<u>Avec H_2O</u> : $C_{graphite} + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ (6) DH°= +131,3 kJ/mol

et/ou $C_{graphite} + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$ (7)

puis $C_{graphite} + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$ (8)

ou $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ (9)

Les réactions (3) et (4) sont exothermiques et se produisent sans apport d'énergie extérieur contrairement aux réactions (5) et (6) qui sont endothermiques. La réaction (5) est connue sous le nom de réaction de Boudouard.

Outre la nature du gaz oxydant, la réactivité des matériaux carbonés dépend également de la nature du coke (porosité, distribution et tailles des pores, degré de graphitisation, défauts …), de la température, du débit de gaz et de phénomènes physico-chimiques qui se déroulent successivement selon trois étapes *[W.A.Propp, 1998; A.Blanchard, 2000; T.Podruzhina, 2004; J.Cleaver, 2011]:*

Etape 1 *:* Transport de l'espèce oxydante sur le site actif.

- Transport de l'oxydant à la surface du graphite

- Physisorption de l'oxydant à la surface du graphite ou diffusion à l'intérieur des pores

Etape 2 : Réaction entre l'oxydant et le graphite

- Formation de liaisons carbone-oxygène (chimisorption)

- Réduction du carbone par la formation de liaison C-H

- Rupture de la liaison C-C

Etape 3 : Transport des produits de la réaction à l'extérieur du graphite

Finalement, lorsque les atomes de carbone sont gazéifiés, ils laissent des liaisons libres très réactives à la surface du graphite. Selon les conditions thermodynamiques, celles-ci vont soit reformer des liaisons C-C, soit participer à la chimisorption de molécules gazeuses de l'environnement, pour reformer des complexes de surfaces qui peuvent participer à la gazéification ou alors rester libres en attente de réagir. On parle alors de liaisons pendantes.

Par ailleurs, la vitesse de la réaction d'oxydation peut être contrôlée par différents facteurs parmi lesquels:

- La vitesse de transport de l'oxydant à la surface du graphite
- La pression partielle de l'oxydant
- La surface accessible à l'oxydant
- La présence de catalyseurs
- La température
- La vitesse à laquelle les produits d'oxydation s'échappent du graphite

3.2. Régimes d'oxydation du graphite en présence de O_2, CO_2 et H_2O

Dans l'air sec (concentration en eau inférieure à 2ppm), L.Xiaowei *[L. Xiaowei et al., 2004]* a observé trois régimes d'oxydation du graphite.

Le **1er régime** a lieu à basse température (< 500°C). La réaction d'oxydation est très lente et est régie par la réactivité chimique. L'oxydant pénètre profondément dans le graphite et l'oxydation est quasi homogène en profondeur. Comme il n'y a pas de changement manifeste de la microstructure du graphite, la surface accessible et la concentration de l'oxydant restent constantes. Il apparaît donc que le taux d'oxydation est indépendant du temps. Le **2ième régime,**

observé entre 500°C et 900°C, est régi par la diffusion de l'oxydant dans les pores du graphite. On observe un changement de la microstructure avec la conversion des micropores en méso- ou macropores et l'ouverture des pores fermés *[L. Xiaowei et al., 2004]*. Dans le **3ième régime,** qui opère à des températures supérieures à 900°C, la réactivité chimique est tellement importante que la totalité de l'oxydant réagit avec le graphite en surface. Le taux d'oxydation est donc proportionnel à la surface disponible et décroît dans le temps.

Il est à noter que Blanchard *[A.Blanchard, 2000]* définit la zone du 2ième régime entre 600°C et 900°C.

La Figure 2-17 (a) représente le taux d'oxydation du graphite en fonction de la température dans une atmosphère d'air sec. La Figure 2-17 (b) représente la variation dans le temps du taux d'oxydation pour trois températures (500°C, 700°C et 900°C) caractéristiques des trois régimes d'oxydation *[L. Xiaowei et al., 2004]*.

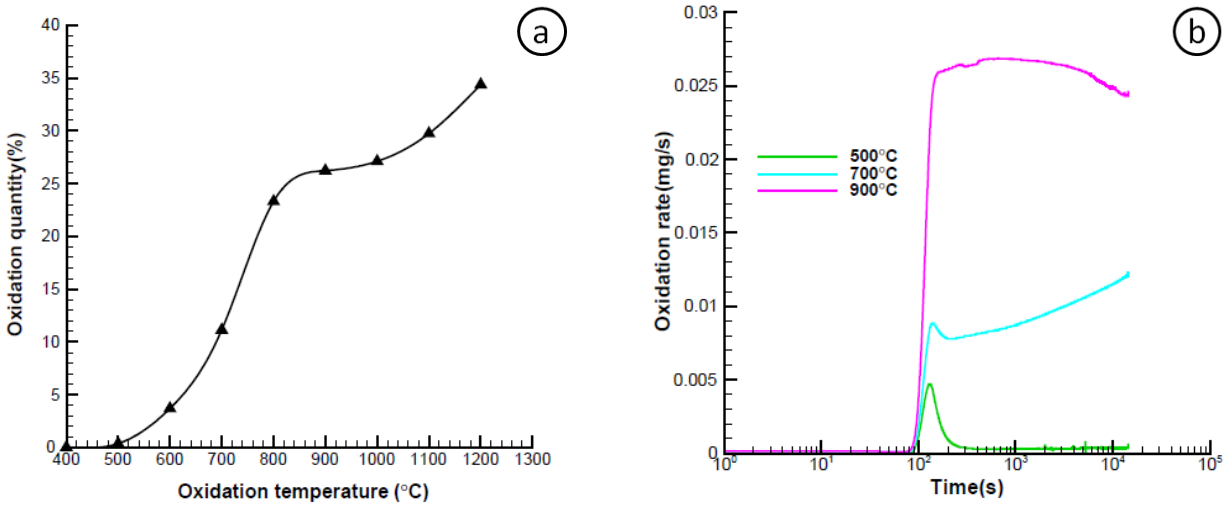


Figure 2-17: (a) Taux d'oxydation du graphite dans l'air sec à différentes températures (b) Variation du taux d'oxydation du graphite dans l'air sec à 500°C, 700°C et 900°C en fonction du temps *[L. Xiaowei et al., 2004]*

Le taux de réaction lors de l'oxydation thermique du graphite par O_2, CO_2 et H_2O augmente avec la température selon la loi d'Arrhenius (10) :

$$k = A \exp(- E_a / RT) \qquad (10)$$

avec la constante pré exponentielle A en s^{-1}, l'énergie d'activation E_a en $J.mol^{-1}$, la constante des gaz parfaits R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ et la température T en degrés Kelvin.

Sachant que la réaction de Boudouard (5) possède un faible rendement dans le domaine de température de fonctionnement de ces réacteurs, que les réactions mettant en jeu H_2O ne sont pas à prendre en compte avant 800°C *[A.Blanchard, 2000]* et que l'oxydation thermique du graphite par l'O_2 ne devient importante qu'au-delà de 600°C *[J-P.Bonal, 2007]*, on peut conclure

que l'oxydation thermique n'est pas prépondérante dans les réacteurs UNGG où la majeure partie du graphite est à une température inférieure ou égale à environ 500°C.

4. Radiolyse du gaz caloporteur et corrosion radiolytique du graphite

La radiolyse est le terme employé pour qualifier la dissociation et la recombinaison des espèces présentes dans un milieu en interaction avec des particules chargées (alpha, beta, proton, électron…), neutres (neutron), ou avec un rayonnement électromagnétique (gamma).

Dans les réacteurs UNGG, la radiolyse du CO_2 du gaz caloporteur initiée par les rayonnements gamma a engendré une usure accélérée du graphite d'empilement appelée corrosion radiolytique. Pour prévenir les problèmes de sûreté causés sur le long terme par la fragilisation de l'empilement, des mesures palliatives ont été mises en place. Elles ont consisté principalement à ajouter du méthane et du monoxyde de carbone à la composition du caloporteur de façon à inhiber la corrosion radiolytique. Or, il s'avère que la radiolyse de ces espèces crée des dépôts possédant un faible coefficient de conductibilité thermique et une forte section efficace d'absorption neutronique, particulièrement pénalisants pour le rendement du réacteur. L'ajustement de la composition du gaz caloporteur a donc été, comme nous allons le voir, un compromis entre inhibition de la corrosion radiolytique et formation de dépôts.

Dans ce qui suit, nous commençons par des rappels sur les grandeurs caractéristiques de l'interaction des rayonnements ionisants avec la matière puis nous présentons les données de la littérature portant sur la corrosion radiolytique du graphite, son inhibition par la présence de CH_4 et de CO dans le caloporteur et ses conséquences sur la formation de dépôts.

4.1. Rappels sur l'interaction rayonnement ionisant-matière

Un rayonnement est ionisant lorsqu'il est susceptible d'arracher des électrons de la matière. Ces rayonnements sont classés en deux catégories; **(i)** les rayonnements *directement* ionisants, qui correspondent aux particules chargées et **(ii)** les rayonnements *indirectement* ionisants, qui correspondent aux neutrons et aux rayonnements électromagnétiques.

4.1.1. Les processus de perte d'énergie dans la matière

Lorsqu'une particule chargée traverse la matière, elle cède graduellement de l'énergie au milieu. La quantité d'énergie perdue par unité de longueur correspond au pouvoir d'arrêt total du milieu qui sera noté $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{tot}$. Le pouvoir d'arrêt total est la somme de deux contributions ; le pouvoir d'arrêt électronique $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{élec}$ et le pouvoir d'arrêt nucléaire $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nucl}$. Ces grandeurs varient selon la nature et l'énergie de la particule incidente et selon la composition du milieu traversé.

De manière générale, Dans le domaine des hautes énergies (> MeV), la contribution de $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{élec}$ est très majoritaire. La perte d'énergie se produit principalement lors des collisions inélastiques avec les électrons du milieu. Si l'énergie transférée à l'électron est supérieure au potentiel d'ionisation de l'atome, il y a ionisation. Si elle est inférieure voire très inférieure à ce

potentiel, il y aura respectivement excitation et échauffement du milieu. Des collisions élastiques avec les noyaux du milieu peuvent également se produire.

Dans le domaine des basses énergies (~keV), la contribution de $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nucl}$ devient significative. La perte d'énergie se produit alors par collisions élastiques avec les atomes de la matière.

La Figure 2-18 illustre ces propos avec le cas du CO_2 comme milieu de propagation. Elle présente l'évolution des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire d'une particule hélium de 100 keV en fonction de la distance parcourue dans le CO_2 ayant une densité de 0,00125 *[SRIM, 2010]*.

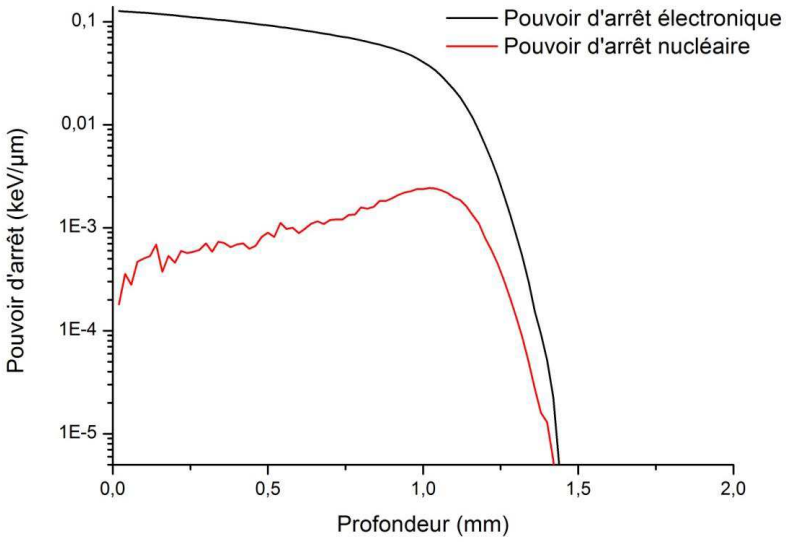


Figure 2-18: Evolution des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire pour une particule hélium de 100 keV en fonction de son parcours dans du CO_2 (densité 0,00125) *[SRIM, 2010]*

Sur la Figure 2-18, nous voyons que le pouvoir d'arrêt nucléaire augmente en fin de parcours de la particule mais reste inférieur au pouvoir d'arrêt électronique bien que celui-ci décroît en profondeur. Ainsi dans le cadre de la radiolyse du CO_2, nous nous intéressons plus particulièrement à la perte d'énergie électronique.

4.1.2. Transfert d'énergie linéique et rendement radiolytique

Le Transfert d'Energie Linéique (TEL) permet de quantifier la perte d'énergie par ionisation et par excitation dans un milieu liquide ou gazeux. Cette grandeur est définie comme la quantité d'énergie dE perdue par la particule par unité de longueur dx. Elle dépend de la nature et de l'énergie de la particule ainsi que du milieu traversé. A titre d'exemple, la Figure 2-19 présente l'évolution du TEL de deux particules chargées (hélium et proton) en fonction de leur énergie dans deux milieux traversés (a) l'eau et (b) le CO_2 gazeux *[SRIM, 2010]*.

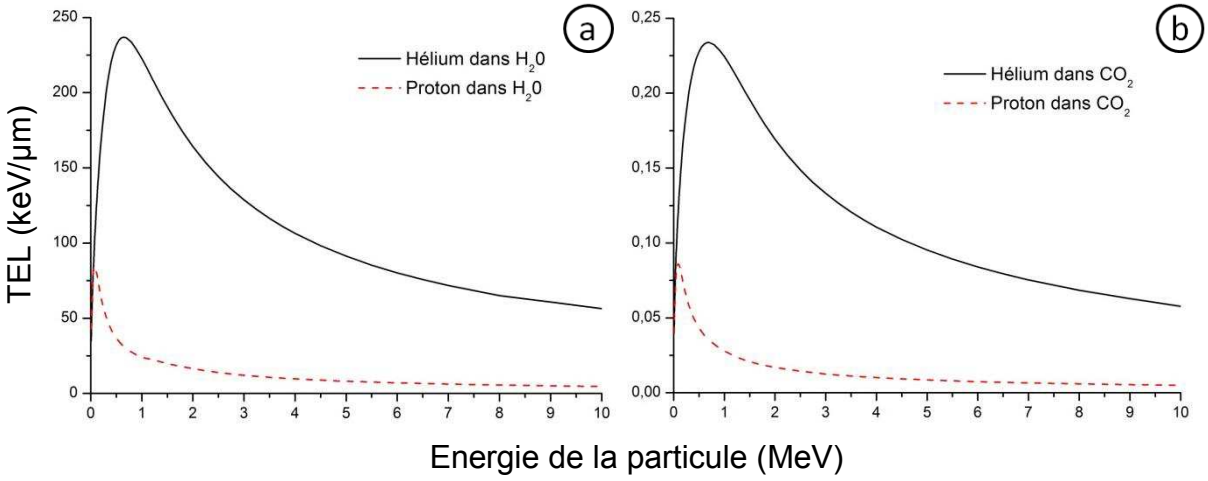


Figure 2-19: Evolution du TEL (a) dans l'eau liquide et (b) dans le CO_2 gazeux de particules hélium (trait plein) et des protons (tirés) en fonction de leur énergie incidente *[SRIM, 2010]*

Nous observons sur cet exemple que le TEL des deux particules est 1 000 fois plus élevé dans l'eau que dans le CO_2 gazeux. Quel que soit le milieu traversé, la particule hélium plus massive, interagit de façon plus importante avec son environnement et c'est pour cela que son TEL est plus élevé.

La particule chargée qui excite et ionise la matière est à l'origine de la formation d'espèces radicalaires très réactives, d'ions et de molécules. Dès lors, le milieu devient un mélange complexe de divers produits. Pour quantifier l'efficacité de la radiolyse engendrée par le rayonnement ionisant, il existe une grandeur appelée rendement radiolytique, noté G(X), qui permet de connaître le nombre d'espèces X créées ou consommées lors du transfert d'énergie *[C. Lemaignan, 2012]*. G(X) se calcule selon la relation (11) et s'exprime usuellement en molécules/100 eV.

$$G(X) = \frac{100 \times N(X)}{E} \qquad (11)$$

avec N(X) le nombre d'atomes formés ou transformés et E l'énergie totale dissipée par rayonnement dans le système en eV *[R.Blanchard, 1971; M.Tribet, 2007]*.

Les rendements radiolytiques des espèces radicalaires ou moléculaires dépendent du TEL. Lorsque le TEL augmente, la densité d'ionisation est plus importante et conduit à la formation de grappes rapprochées, qui ne forment au final qu'une seule et unique trace cylindrique. Ce recouvrement spatial favorise la recombinaison des radicaux entre eux. Ainsi, l'augmentation du TEL conduit à une diminution du rendement radiolytique des espèces radicalaires et à une augmentation du rendement radiolytique des espèces moléculaires *[V.T.Wasselin, 2000]*.

Nous allons voir dans la partie suivante comment les produits formés par la radiolyse du gaz caloporteur engendrent une corrosion radiolytique du graphite.

4.2. Corrosion radiolytique, inhibition et dépôts

Nous détaillons ici en trois parties les principaux schémas réactionnels à l'origine **(i)** de la corrosion radiolytique du graphite, **(ii)** de son inhibition par l'ajout de CH_4 et de CO dans le caloporteur et **(iii)** de la formation des dépôts.

4.2.1. Corrosion radiolytique du graphite par le gaz caloporteur

Dans un réacteur UNGG, pour une température donnée et sans inhibiteur, la vitesse de corrosion radiolytique du graphite est proportionnelle à la porosité du graphite, à la pression en CO_2 et au flux gamma [J.P.Bonal 2007]. Comme ces deux derniers paramètres ont augmenté avec la puissance des réacteurs, cela expliquent que la corrosion radiolytique a été plus importante dans les derniers réacteurs UNGG (SLA et BU).

La corrosion radiolytique du graphite se déroule selon la réaction globale (12) dans une atmosphère de CO_2 pur sous l'effet d'un rayonnement *[J.Brisbois and C.Fiche, 1967; R.L.Faircloth, 1980; A.Blanchard and P.Campion, 1986; J-P.Bonal, 2007]*:

$$CO_2 \xrightarrow{rayonnement} CO + O^{\bullet} \quad (12a)$$

et $$O^{\bullet} + C_{graphite} \rightarrow CO \quad (12b)$$

Soit $$CO_2 + C_{graphite} \longrightarrow 2CO \quad (12)$$

La radiolyse du CO_2 présent dans les pores du graphite, générée par les rayonnements gammas, conduit à la formation d'oxygène radicalaire (12a) *[P.C.Minshall, 1995]*. Cette espèce très réactive réagit avec le carbone du graphite produisant ainsi du CO (12b). La réaction (12a) est favorisée par l'augmentation du flux gamma due à l'augmentation du flux neutronique. La réaction (12b) est favorisée par l'augmentation du taux de porosité du graphite *[M. Gauthron, 1986]*. Enfin, la réaction (12) est favorisée par l'augmentation de température. Par exemple à 375 °C, le taux de cette réaction augmente d'environ 10 % par rapport au taux obtenu à température ambiante *[A. J. Wickham et al., 1977]*. Dans le CO_2 pur, l'usure du graphite se fait donc par l'intermédiaire d'espèces activées lors de la radiolyse du CO_2.

Intéressons nous maintenant aux différentes étapes de la corrosion radiolytique du graphite. Il est à noter que les espèces corrosives sont principalement des ions *[A. J. Wickham et al., 1977; A.Blanchard, 2000]*. Dans le CO_2 pur, la capture d'un électron et la radiolyse conduisent selon (13) et (14) à la formation de deux anions stables CO_3^- et O^- *[A. J. Wickham et al., 1977]*:

$$e^- + CO_2 \rightarrow CO + O^- \quad (13)$$

$$O^- + 2\,CO_2 \rightarrow CO_2 + CO_3^- \quad (14)$$

En présence de CO, il se produit alors la réaction (15) *[A. J. Wickham et al., 1977]*:

$$CO_3^- + CO \rightarrow 2\,CO_2 + e^- \quad (15)$$

Ainsi, dans les conditions de fonctionnement du réacteur, l'intégralité de O^- et CO_3^- formés réagit avec le CO présent en excès dans le caloporteur. Par conséquent, ce ne sont pas les anions O^- et CO_3^- qui sont à l'origine de la corrosion radiolytique du graphite.

La radiolyse de CO_2 forme également le cation CO_2^+ selon la réaction (16) *[A. J. Wickham et al., 1977; P.Campion, 1980]:*

$$CO_2 \longrightarrow CO_2^+ + e^- \quad (16)$$

Puis, CO_2^+ réagit avec le CO_2 pour former un cluster cationique selon la réaction (17) *[A. J. Wickham et al., 1977; D. J. Norfolk et al., 1983]:*

$$CO_2^+ + 2\ CO_2 \leftrightarrows [CO_2.CO_2]^+ + CO_2 \quad (17)$$

En présence de CO et dans les conditions de fonctionnement du réacteur, le seul cluster de cations stable est $[CO.CO]^+$ (18 et 19) *[A. J. Wickham et al., 1977; D. J. Norfolk et al., 1983].*

$$[CO_2.CO_2]^+ + CO \rightarrow [CO_2.CO]^+ + CO_2 \quad (18)$$

$$[CO_2.CO]^+ + CO \rightarrow [CO.CO]^+ + CO_2 \quad (19)$$

Puis, $[CO.CO]^+$ réagit avec le CO_2 pour former le cluster cationique $[CO_2.CO.CO]^+$ (20 et 21) *[A. J. Wickham et al., 1977]*:

$$[CO.CO]^+ + 2\ CO_2 \rightarrow [CO_2.CO.CO]^+ + CO_2 \quad (20)$$

Or, dans les conditions de fonctionnement du réacteur, du CO est présent et réagit (21) avec le cluster cationique formé selon la réaction (20). Ce type de réaction est rendu possible grâce à la délocalisation de charges à la surface du graphite *[A. J. Wickham et al., 1977].*

$$[CO_2.CO.CO]^+ + CO \rightarrow [CO.CO.CO]^+ + CO_2 \quad (21)$$

$[CO.CO.CO]^+$ initie probablement l'oxydation de surface du graphite en formant une première "couverture oxydée" qui permet ensuite d'assister la migration d'autres espèces oxydantes vers les sites réactifs de bord *[A. J. Wickham et al., 1977; D. J. Norfolk et al., 1983].*

L'ensemble des réactions citées dans ce paragraphe conduisent à l'équation bilan de la corrosion radiolytique du graphite par le gaz caloporteur sous l'effet d'un rayonnement (22) qui est la suivante :

$$C_{graphite} + CO_2 \longrightarrow CO_2 + CO + \text{produits carboxydés} \quad (22)$$

On constate qu'il y a formation de CO, ce qui est en accord avec ce qui a été observé puisqu'il y a moins de 1 % de CO dans le caloporteur neuf, alors que ce pourcentage peut atteindre 3 % dans le caloporteur du réacteur en fonctionnement *[Note_EDF, 1967; CR_CEA/EDF, 1975].*

La vitesse de corrosion du graphite a pu être estimée par calcul *[D.Bastien and M.Brie, 1995]* dans les conditions de fonctionnement de Saint Laurent A1. Dans une atmosphère de CO_2 sec, le taux d'oxydation calculé est très bas et est compris entre $2{,}9 \times 10^{-11}$ et $1{,}5 \times 10^{-10}$ $g.g^{-1}.h^{-1}$. En présence de 3 000 ppmv de vapeur d'eau et à basse température, le taux d'oxydation a été évalué entre

$4{,}2x10^{-12}$ et $1{,}5x10^{-11}$ $g.g^{-1}.h^{-1}$. En situation de radiolyse, ce taux est beaucoup plus élevé et atteint $9{,}8x10^{-7}$ $g.g^{-1}.h^{-1}$ pour un rendement G(-C) moyen de 1,25.

Bien entendu, la porosité du graphite joue également sur l'efficacité de la corrosion radiolytique. En effet les espèces radicalaires, ayant en moyenne un temps de vie très court, inférieur à 10^{-7} s, elles ne peuvent parcourir que quelques microns avant de se recombiner en espèces stables *[C.J.Wood, 1980]*. Ainsi, seule la surface des petits pores pourra être attaquée. Il s'en suit une augmentation exponentielle de la taille des pores dans le temps *[J. Standring and B. W. Ashton, 1965; R.L.Faircloth, 1980]* avec l'apparition de macropores dans lesquels la corrosion radiolytique est peu efficace.

4.2.2. Inhibition de la corrosion radiolytique du graphite

Pour réduire le phénomène de corrosion radiolytique, des mesures palliatives ont été mises en place dans les réacteurs UNGG et sont décrites dans ce qui suit.

a) Inhibition de la corrosion radiolytique du graphite par le méthane

A partir de 1972, du méthane a été introduit dans le gaz caloporteur de BU1. Initialement faible, la teneur en méthane a atteint au final presque 500 ppmv *[A. Petit et al. 2009]*. Du méthane a également été injecté en faible quantité dans les autres réacteurs *[C.R.Réunion 1974]*. Ce composé inhibe de façon très efficace la corrosion du graphite par le CO_2 en présence ou en l'absence de CO *[D.Bastien and M.Brie, 1995]*. Il agit selon deux voies principales qui sont le blocage de l'entrée des sites actifs du graphite aux espèces réactives ou la formation d'une couche protectrice s'oxydant à la place du graphite au contact des espèces réactives *[A.J.Wickham et al. 1977]*.

La qualité d'inhibiteur du CH_4 dépend entre autres de la température et de la concentration en CH_4. La Figure 2-20 (a) présente la variation du rendement radiolytique de disparition du $C_{graphite}$ en fonction de la température. La Figure 2-20 (b) présente la variation du rendement radiolytique de disparition du $C_{graphite}$ en fonction de la concentration en CH_4 à 350°C.

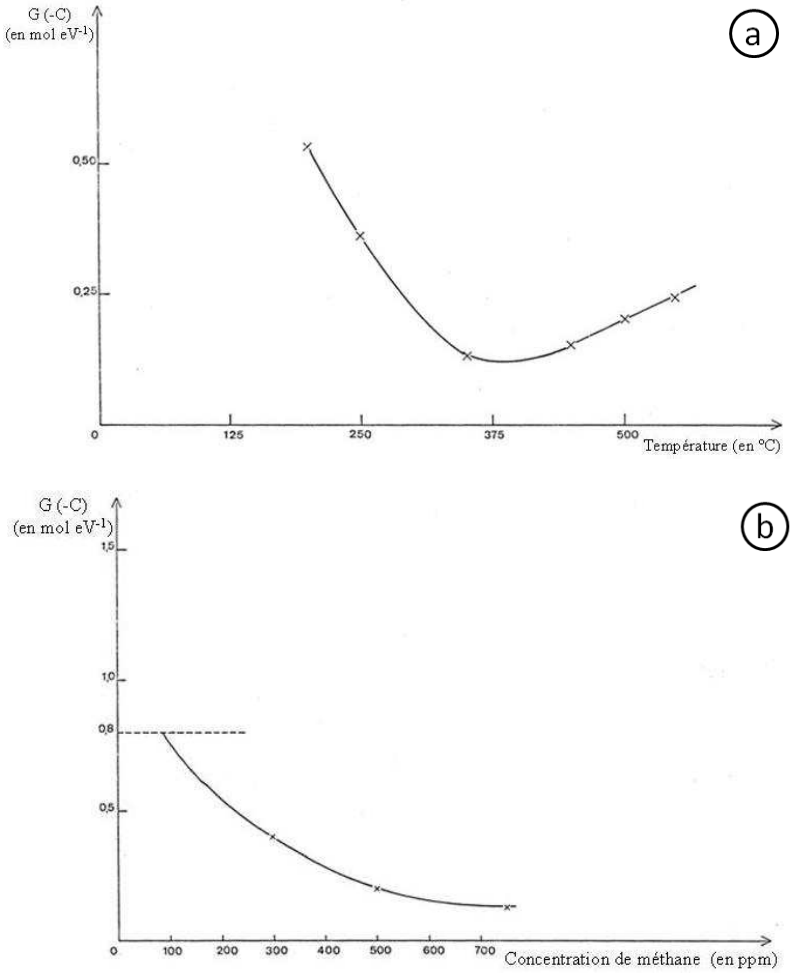


Figure 2-20: Evolution de G(-C) (a) en fonction de la température et en présence de 700 ppmv de CH4 et (b) en fonction de la concentration en méthane à T=350°C *[R.Blanchard, 1971]*

Nous constatons Figure 2-20 (a) que la corrosion radiolytique du graphite diminue entre 200°C et 350°C. Elle est ensuite à peu près stable entre 350°C et 450°C puis croît pour des températures plus élevées et ce pour une teneur en méthane de 700 ppmv. La même évolution de G(-C) été observée pour une teneur en CH_4 de 500 ppmv. De plus, Figure 2-20 (b), nous constatons que l'augmentation de la concentration en CH_4 a pour effet de diminuer le rendement radiolytique G(-C) et donc de ralentir la corrosion radiolytique du graphite qui devient négligeable au-delà de 700 ppmv à 350°C.

Le premier schéma réactionnel ((23) et (24)) à l'origine de l'inhibition de la corrosion radiolytique du graphite met directement en jeu la réaction du CH_4 avec CO_2 *[A. Dyer and G. E. Moorse, 1982; M. Gauthron, 1986]*.

$$3\ CO_2 + CH_4 \rightarrow 4\ CO + 2\ H_2O \quad (23)$$

$$H_2O + CO \leftrightarrows H_2 + CO_2 \quad (24)$$

Ce schéma réactionnel est d'autant plus efficace que la concentration en CO dans le mélange est faible. En effet, on constate qu'un faible ajout de méthane conduit à une diminution du taux

d'oxydation du graphite et ce d'autant plus significativement que la quantité de CO dans le mélange est faible. A partir de 300 ppmv de méthane, la variation du taux d'oxydation est beaucoup plus lente quelle que soit la teneur en CO, mais atteint les plus basses valeurs pour les faibles concentrations en CO. La Figure 2-21 illustre ce phénomène en représentant le taux d'oxydation du graphite en fonction de la teneur en méthane pour différentes teneurs en CO *[A.Blanchard, 2000]*.

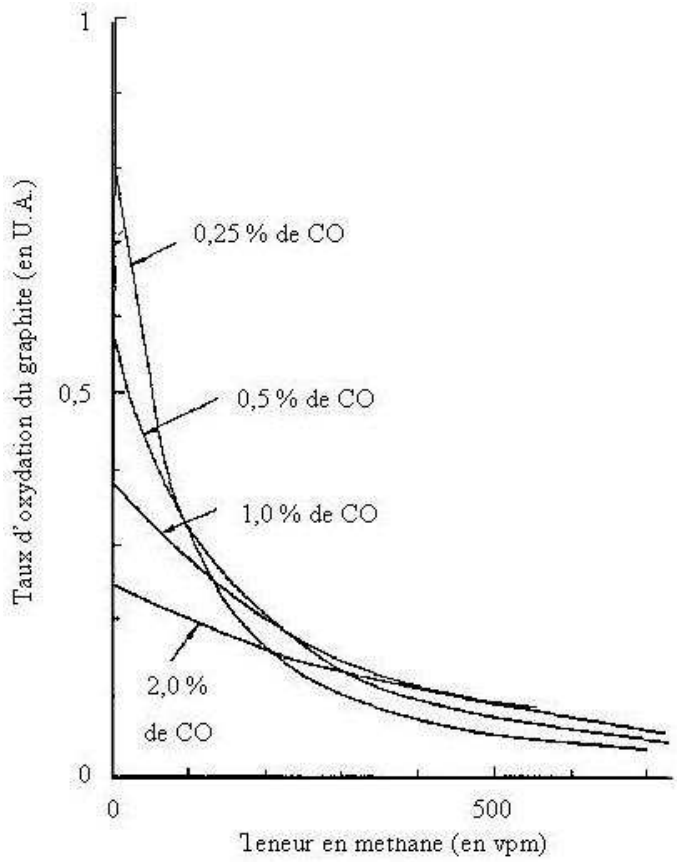


Figure 2-21: Taux d'oxydation du graphite en fonction de la teneur en méthane pour différents pourcentages de monoxyde de carbone *[A.Blanchard, 2000]*

Le deuxième schéma réactionnel ((25), (26) et (27)) est basé sur la réaction entre un cluster cationique (formé en (17)) et CH_4 *[A. J. Wickham et al., 1977]*

$$[CO_2.CO_2]^+ + CH_4 \rightarrow HC_2O_4^+ + CH_3 \quad (25)$$

$$HC_2O_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + 2\,CO_2 \quad (26)$$

$$CH_5^+ + CO_2 \leftrightarrows HCO_2^+ + CH_4 \quad (27)$$

Ce schéma réactionnel empêche $[CO_2.CO_2]^+$ de réagir avec CO pour former le cluster cationique (21) qui initie la corrosion radiolytique du graphite.

b) Inhibition de la corrosion radiolytique du graphite par le monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone, présent dans le gaz caloporteur, joue un rôle d'inhibiteur des réactions (12) et (13) à l'origine de l'usure du graphite et rappelées ci-dessous.

$$CO_2 + C_{graphite} \rightarrow 2\ CO \quad (12)$$

$$e^- + CO_2 \rightarrow CO + O^- \quad (13)$$

Le rendement radiolytique G(-C) de la réaction (12) de corrosion radiolytique du graphite est voisin de 2,5 mol eV^{-1} pour des teneurs en CO inférieures ou égales à 100 ppm et il diminue à 0,8 mol eV^{-1} quand la concentration en CO est de 1 % dans le gaz caloporteur *[R.Blanchard, 1971]*.

c) Inhibition de la corrosion du graphite par la circulation d'un double flux de CO_2

La mise en place d'un léger flux de CO_2 entre les faces internes et externes des briques a été initiée en 1975 *[A.Petit et al., 1991; D.Bastien and M.Brie, 1995]*. La circulation du gaz dans l'espace de 2 mm entre la brique et la chemise a pour effet de provoquer une différence de pression entre chaque face de la brique. Pour mettre en place cette circulation de CO_2, de fausses chemises, percées de 4 trous latéraux, ont été introduites dans la partie inférieure des canaux centraux *[P.Larderet, 1977]*.

4.2.3. Les dépôts observés en surface du graphite dans les centrales UNGG

Deux types de dépôts ont été observés sur le graphite dans les différentes parties du réacteur. On trouve sur le graphite d'empilement des parties froides du réacteur des dépôts carboxydés tandis que sur les parties chaudes il s'agit de dépôts carboxyhydrogénés *[Lejeune, 1975; P.Campion, 1980; T.baird, 1980; J-P.Bonal, 2007]*.

a) Les dépôts carboxydés formés sur le graphite

Les dépôts carboxydés proviennent de la polymérisation de C_3O_2 qui est un sous-oxyde formé par la radiolyse du CO présent dans le caloporteur *[M.Schmidt, 1964; C.J.Wood, 1980; D.J.Norfolk, 1980; J.Wright, 1980; P.Campion, 1980; A. Dyer and G. E. Moorse, 1982; D. J. Norfolk et al., 1983; A.Blanchard and P.Campion, 1986]*. Les réactions (28) à (31) montrent comment l'irradiation du CO conduit à la formation de $(C_3O_2)_n$ *[N.Toulhoat et al., 2013]*.

$$CO + CO \rightarrow CO_2 + C \quad (28)$$

$$C + 2\ CO \rightarrow C_3O_2\ (gas) \quad (29)$$

$$n(C_3O_2)\ (gas) \rightarrow (C_3O_2)_n \quad (30)$$

Equation bilan : $$4\ CO \rightarrow CO_2 + C_3O_2 \quad (31)$$

Ces dépôts, caractérisés par une couleur rouille, possèdent une structure amorphe poreuse de grande surface spécifique et possèdent un mauvais coefficient de conductibilité thermique. Ce type de dépôt peut néanmoins être inhibé par la présence de H_2. La composition chimique de ces

dépôts a été étudiée par M.Yvars et son équipe qui ont irradié une chemise de graphite dans des conditions semblables à celles de Bugey 1 *[M.Yvars, 1973]*.

Il s'avère que ces dépôts sont majoritairement composés de carbone et présentent les caractéristiques chimiques suivantes :

- teneur en cendres de l'ordre de 3,0 %
- teneur en nickel de l'ordre de 1,4 %
- teneur en fer de 7 ppm
- teneur en chlore de 71 ppm.

La teneur importante en nickel de ces dépôts formés sur des pièces en alliage de nickel semble indiquer que cet élément intervient comme catalyseur dans les réactions entre CO_2 et CO. De plus, la teneur élevée en chlore semble indiquer que celui-ci est "piégé" par les dépôts carboxydés.

La stabilité de ces dépôts vis-à-vis de l'oxydation thermique a également été testée sous CO_2 en présence de 230 ppmv de O_2 à une pression de 1 bar. Environ 50% du dépôt est oxydé à 300°C et cette valeur augmente à 80% à 500°C.

Ce type de dépôt a également été synthétisé par A.Blondel *[N.Toulhoat et al., 2013]* en irradiant du CO (qualité 4.7 - pression de 2 bars) avec des particules hélium de 4,4 MeV. La Figure 2-22 présente un cliché du dépôt alors obtenu *[N.Toulhoat et al., 2013]*.

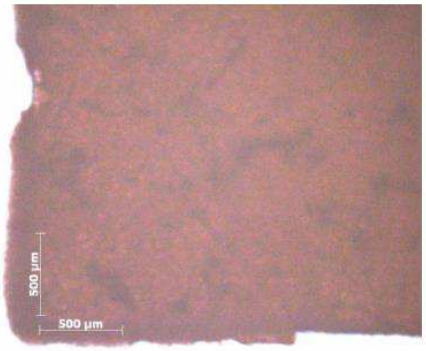


Figure 2-22: Image optique du dépôt formé par l'irradiation hélium de CO

L'aspect du dépôt ainsi que son analyse infrarouge semblent indiquer qu'il s'agit de $(C_3O_2)_n$.

b) Les dépôts carboxyhydrogénés formés sur le graphite

Les dépôts carboxyhydrogénés, caractérisés par une couleur noire, proviennent de la radiolyse du méthane injecté pour parer à la corrosion radiolytique du graphite. Les produits majoritairement formés sont de l'éthane C_2H_6 (33) et du propane C_3H_8 (34) *[J.Brisbois and C.Fiche, 1967; P.Campion, 1980]*. Le schéma réactionnel est le suivant, il débute avec la radiolyse du CO_2 dans le mélange CO_2-CH_4 (32).

$$CH_4 + CO_2 \xrightarrow{h\nu} CH_2 \quad (32)$$

$$CH_2 + CH_4 \rightarrow C_2H_6 \quad (33)$$

$$CH_2 + C_2H_6 \rightarrow C_3H_8 \quad (34)$$

Les alcanes sont ensuite réoxydés par de l'oxygène pour aboutir à la formation du dépôt carboxyhydrogéné. Ces dépôts, qui contiennent 1% en poids d'hydrogène, ont pour effet d'augmenter la section efficace de capture neutronique de l'empilement. La vitesse de production de ces dépôts, qui augmente avec la température, est proportionnelle au carré de l'intensité gamma et dépend donc du débit de dose. Le balayage du graphite par le caloporteur, joue un rôle important dans la formation de dépôt *[R.Blanchard, 1971]*. Par ailleurs CO et H_2O peuvent inhiber la formation de ces dépôts en formant des clusters cationiques lors de la radiolyse du CO_2.

La formation des dépôts carboxydés et carboxyhydrogénés sur les surfaces carbonées est catalysée par les métaux de transition, le fer, le nickel, le cobalt, l'aluminium, le chrome et inhibée par la silice, le carbure de silicium, le cuivre, l'or, l'acier *[J.Wright, 1980; R.L.Faircloth, 1980; T.baird, 1980]*. La formation des dépôts carboxydés à partir de CO est un phénomène mineur par rapport à celle des dépôts carboxyhydrogénés à partir de CH_4 *[D.J.Norfolk, 1980]*. En s'intéressant au comportement de ces dépôts dans le réacteur en fonctionnement, on constate que les vitesses d'oxydation thermique des dépôts et du graphite sont très différentes tandis que leurs vitesses de corrosion radiolytique sont peu différentes *[R.Blanchard, 1971]*.

En résumé : Le graphite nucléaire, matrice d'intérêt de cette étude, est un matériau hétérogène carbone-carbone présentant une porosité non négligeable ainsi qu'une organisation multi-échelle complexe. Sous l'effet de l'irradiation neutronique, sa structure et ses propriétés physiques évoluent significativement. La température du réacteur, inférieure à 500°C, ne permet pas d'oxyder thermiquement le graphite mais influence la nature et l'évolution des défauts structuraux créés. Enfin, la radiolyse du gaz, à l'origine de la corrosion radiolytique qui a engendré une perte de masse de l'empilement graphite, a été limitée en réacteur grâce à un ajustement de la composition du gaz caloporteur faisant un compromis entre corrosion radiolytique et formation de dépôts.

La partie suivante aborde la problématique du comportement de l'azote, précurseur du ^{14}C en réacteur. Nous nous intéressons aux données de la littérature portant d'une part sur sa spéciation et sa quantification dans les matériaux carbonés et d'autre part sur son comportement vis-à-vis de la température et de l'irradiation.

Partie 2: Le précurseur azote

^{14}N est l'un des deux principaux précurseurs du ^{14}C en réacteur. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la prédominance de la réaction d'activation neutronique $^{14}N(n,p)^{14}C$ dépend de la concentration en azote dans le graphite nucléaire. Cependant, cette donnée est très mal connue et dépend fortement de la nature du coke et de l'historique de fonctionnement du réacteur. Pour consolider l'inventaire radiologique en ^{14}C restant, il est important de savoir où et en quelle quantité se trouve l'azote dans le graphite nucléaire vierge mais surtout quelle quantité subsiste dans le graphite irradié ayant été soumis aux effets de la température, de l'irradiation neutronique et de la corrosion radiolytique. Cette partie fournit des éléments de réponses issus de la littérature. Nous abordons tout d'abord la question de la spéciation et la quantification de l'azote dans les matériaux carbonés puis nous présentons les données portant sur le comportement de ^{14}N vis-à-vis de la température, de l'irradiation neutronique et de la corrosion radiolytique.

1. Spéciation et quantification de l'azote dans le graphite nucléaire

Comme nous l'avons vu dans la partie 4 du chapitre 1, l'azote présent dans le graphite nucléaire provient:

- des matériaux carbonés utilisés pour la fabrication du graphite
- de l'air emprisonné dans la porosité fermée du graphite
- du gaz caloporteur
- des entrées d'air réalisées pendant les cycles de maintenance du réacteur

De ce fait, l'azote apporté par des sources extérieures est susceptible de se fixer sur les surfaces accessibles externes ou internes du graphite. L'azote initialement présent dans les matériaux constitutifs du graphite est plus probablement présent à l'intérieur de la matrice.

1.1. Spéciation de l'azote

1.1.1. Les hydrocarbures hétérocycliques azotés

Nous avons réalisé une étude bibliographique afin de déterminer la spéciation de l'azote dans les matériaux de fabrication du graphite. Le peu de références traitant de la forme chimique de l'azote dans ces matériaux concernent l'étude des émissions de NO_x (polluants atmosphériques) lors de la combustion de produits pétroliers. De ce fait, ces études sont plus largement tournées vers la nature des espèces azotées émises lors de la combustion de ces produits plutôt que vers la spéciation initiale de l'azote. Toutefois, quelques articles précisent que dans les cokes et les brais **non graphitisés**, l'azote stable serait inclus dans des hydrocarbures hétérocycliques azotés *[INRS, 2000; J. M. Commandré et al., 2002; J. Laxalde, 2012],* et il s'agirait plus particulièrement, comme mentionné dans le cas de brais et autres produits pétroliers australiens, *[P. F. Nelson et al., 1992],* de pyrrole et de pyridine.

Le Tableau 2-3 présente la structure de composés azotés présents dans les produits pétroliers *[J. Laxalde, 2012]*.

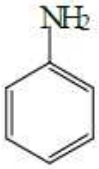
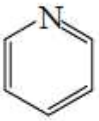
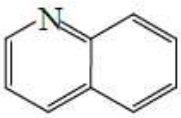
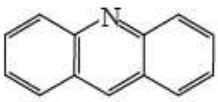
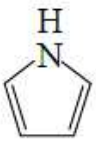
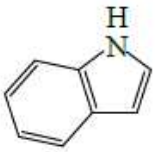
Familles	Dérivés basiques				Dérivés neutres	
	Aniline	Pyridine	Quinoléine	Acridine	Pyrrole	Indole
Exemples						

Tableau 2-3 : Structure de composés azotés présents dans les produits pétroliers [J. Laxalde, 2012]

Les fortes liaisons chimiques C=N impliquées dans ces structures (~400 eV *[R. J. J. Jansen and H. van Bekkum, 1995]*) leur confèrent une forte stabilité nécessitant de « hautes » températures pour être décomposées *[J. M. Commandré et al., 2002; F.Hennaoui, 2011]*. T.Yamamoto et ses collègues *[T. Yamamoto et al., 2012]* se sont intéressés à l'étude de la stabilité thermique des pyrroles. Ils ont pu mettre en évidence que 90% de l'azote contenu dans ces derniers est décomposé en N_2 ou NO à des températures de l'ordre 1 130°C. De la même façon, E.Ikeda et J.C.Mackie *[E. Ikeda and J. C. Mackie, 1995]* ont montré que les pyridines se décomposent principalement en acétylène, cyanoacétylène et cyanure d'hydrogène à des températures comprises entre 800°C et 1 000 °C. Il ne reste alors qu'environ 40% des pyridines initiales.

Aussi, lors du processus de graphitisation, opérant à une température supérieure à 2 000°C, la spéciation de l'azote est modifiée et il est difficile de dire si les nouvelles espèces azotées formées subsistent dans le graphite en fin de procédé. Nous n'avons pas trouvé de données quantitatives permettant d'avoir une idée de l'ordre de grandeur des teneurs d'azote constitutif présent dans le graphite après graphitisation.

1.1.2. Les composés cyanurés

Le terme cyanure désigne le radical anionique $-C \equiv N$. On le retrouve dans des composés inorganiques et organiques simples ou complexes tel que AgCN, KCN, $A[M]_x[CN]_y$ ou encore les nitriles *[Santé_Canada]*. Dans l'environnement, les cyanures sont, entre autres, libérés dans le milieu aquatique avec les effluents de procédés industriels. Excepté dans les eaux fortement alcalines, le cyanure existe principalement sous forme de cyanure libre. Dans les conditions caractéristiques des eaux naturelles (pH 6 à 8,5 et température de 4 à 10°C), plus de 90% du cyanure se présente sous la forme de HCN moléculaire. Pour un pH supérieur à 8,5 il devient du cyanate $[OCN]^-$ moins toxique. Le cyanure ayant des effets néfastes sur la santé humaine en cas d'ingestion et/ou d'inhalation, est pris en compte dans les études pour le stockage des déchets radioactifs en formation géologique profonde *[ANDRA, 2009]*. Pour notre étude, les données de la littérature sur la formation de cyanure sont particulièrement intéressantes car si en réacteur l'azote se lie fortement au carbone, le comportement de ^{14}C pourrait être modifié.

Dans le cas du graphite nucléaire, la présence de cyanure n'a jamais été concrètement mise en évidence. Pour expliquer le phénomène d'oxydation sélective du ^{14}C, *M.W.Florjan [M.W.Florjan,*

2009] émet l'hypothèse que le ^{14}C ne se trouve pas sous forme élémentaire dans le graphite mais qu'il existe sous forme de composés carbonés oxydables tels que (CN=CN).

L.H. Long *[L.H.long, 1949]* a déduit la chaleur de formation du CN libre à partir de celles de trois composés cyanurés dans du graphite à 0°K.

A partir du cyanure de méthyle CH_3CN

	kcal.
$2C(\text{graphite}) + 1\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}N_2 \rightarrow CH_3CN(\text{gas})$	− 21·4
$CH_3CN(\text{gas}) \rightarrow CH_3 + CN(X\,^2\Sigma)$	− 105·0
$CH_3 + H \rightarrow CH_4(\text{gas})$	+ 101·5
$\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H$	− 51·6
$CH_4(\text{gas}) \rightarrow C(\text{graphite}) + 2H_2$	− 15·987
$C(\text{graphite}) + \frac{1}{2}N_2 \rightarrow CN(X\,^2\Sigma)$	− 92·5

A partir du cyanure d'iode ICN

	kcal.
$C(\text{graphite}) + \frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}I_2(\text{gas}) \rightarrow ICN(\text{gas})$	− 47·1
$ICN(\text{gas}) \rightarrow I(^2P_{\frac{3}{2}}) + CN(X\,^2\Sigma)$	− 62·5
$I(^2P_{\frac{3}{2}}) \rightarrow \frac{1}{2}I_2(\text{gas})$	+ 17·8
$C(\text{graphite}) + \frac{1}{2}N_2 \rightarrow CN(X\,^2\Sigma)$	− 91·8

A partir du cyanure d'hydrogène HCN

	kcal.
$C(\text{graphite}) + \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}N_2 \rightarrow HCN(\text{gas})$	− 29·9
$H(^2S) \rightarrow \frac{1}{2}H_2$	+ 51·6
$HCN(\text{gas}) \rightarrow H(^2S) + CN(X\,^2\Sigma)$	− 117·2
$C(\text{graphite}) + \frac{1}{2}N_2 \rightarrow CN(X\,^2\Sigma)$	− 95·5

Les valeurs obtenues selon ces trois schémas sont proches et les réactions globales sont trois réactions exothermiques de faibles énergies.

En réacteur, la réaction $2C + N_2 \rightleftharpoons C_2N_2$ (35) n'est thermodynamiquement pas possible. Les données montrent que l'énergie d'activation est d'environ 78 kcal/mol (soit 3,4 keV) dans la gamme de température comprise entre 25°C et 2700°C *[R. E. Nightingale, 1962]*. Contrairement à l'azote moléculaire, la réaction de l'azote atomique avec le carbone se produit théoriquement dans la gamme de température comprise entre 25°C et 1200°C. Cependant, cela n'a jamais été mis en évidence expérimentalement, sauf dans le cas d'ajout d'hydrogène, où une quantité significative de HCN est formée. Deux explications sont avancées ; la première repose sur le fait que l'atome d'azote se lie très vite à d'autres atomes et de ce fait n'atteint pas la surface du graphite. La deuxième explication repose sur le fait que la concentration de C_2N_2 diminue rapidement par déplacement de la réaction (35) vers la gauche.

Suite aux résultats de A.Y.Liu et M.L.Cohen *[A.Y.Liu and M.L.Cohen, 1989]* concernant les propriétés physiques du b-C_3N_4 potentiellement aussi dur que le diamant, de nombreuses études ont été réalisées afin de synthétiser des films de nitrure de carbone. Plusieurs techniques ont été mises au point pour tenter de synthétiser cette structure cristallographique. On compte entre autres des techniques de réalisation de dépôts assistés par plasma *[H.Caveman, 1989]*, d'ablation de graphite par laser pulsé *[C.Niu, 1993]*, l'utilisation d'un arc sous vide entre une électrode de graphite et un gaz d'azote *[O.Matsumoto, 1994]* ou encore l'implantation d'azote dans du graphite *[Z. W. Deng and R. Souda, 2001]* ou du cuivre *[J. Jagielski et al., 1999]*. L'ensemble de ces méthodes conduit à la formation de nitrure de carbone CN_x avec une diversité d'états de liaison entre les atomes de carbone et d'azote comme le montrent les analyses XPS *[R. Zhong-Min et al., 1996; Z. W. Deng and R. Souda, 2001]*. Il a été montré que les films de nitrure de carbone formé par ablation laser de cible de graphite étaient majoritairement amorphes avec des liaisons $-C \equiv N$. L'élaboration de nitrure de carbone par dépôt chimique en phase vapeur d'un mélange CH_4/N_2 dans une électrode creuse de graphite a permis de mettre en évidence que la vitesse de déposition diminuait lorsque le substrat était à une température supérieure à 600°C *[S. Muhl et al., 1997]*. En revanche lorsque ce type de film est formé par implantation, il adhère mieux au substrat. De plus, son développement peut être contrôlé en faisant varier l'énergie primaire ou la fluence des ions implantés ainsi que la température du substrat *[I.Gouzman, 1999]*.

En conclusion, même si nous faisons l'hypothèse que ces dépôts de composés cyanurés aient pu se former dans les réacteurs UNGG, en incorporant une certaine quantité de ^{14}C ou de ses précurseurs ^{13}C et ^{14}N, peu de données sont disponibles quant à leur rendement de formation et leur stabilité chimique et physique en condition réacteur. Il n'est donc pas possible de statuer sur l'influence de ces potentiels dépôts sur l'inventaire radiologique de ^{14}C.

1.2. Quantification de l'azote dans les graphites vierges

Comme mentionné dans le chapitre 1, les teneurs en azote mesurées sur différents types de graphites non irradiés varient entre 10 et 200 ppm *[L.Petit, 2009]*. Cependant, comme le souligne L.Petit, le manque d'information sur les méthodes de prélèvement et d'analyse ne permet pas de dire si l'azote mesuré correspond à de l'azote constitutif ou si une partie correspond à de l'azote adsorbé en surface du graphite.

L'une des études la mieux détaillée de la littérature a été réalisée par une équipe japonaise *[R.Takahashi et al., 1999]*. Elle porte sur la mesure d'azote présent dans des échantillons de graphite nucléaire vierge de différentes tailles, fabriqué par la société française Pechiney, et utilisé dans un réacteur japonais. Pour mesurer les teneurs en azote, le creuset en graphite utilisé est tout d'abord dégazé à 2800°C puis un morceau d'étain, servant à faire fondre le graphite, est placé à l'intérieur et est également dégazé. Après cela, l'échantillon de graphite ainsi qu'une capsule de nickel sont placés dans le creuset et sont entièrement fondus à 2 800°C. L'azote contenu dans le mélange solide est converti en gaz. Pour déterminer la teneur en azote, la conductibilité thermique des gaz produits est mesurée. Les résultats obtenus sont présentés, Figure 2-23 , en fonction de la surface spécifique des échantillons *[R.Takahashi et al., 1999]*.

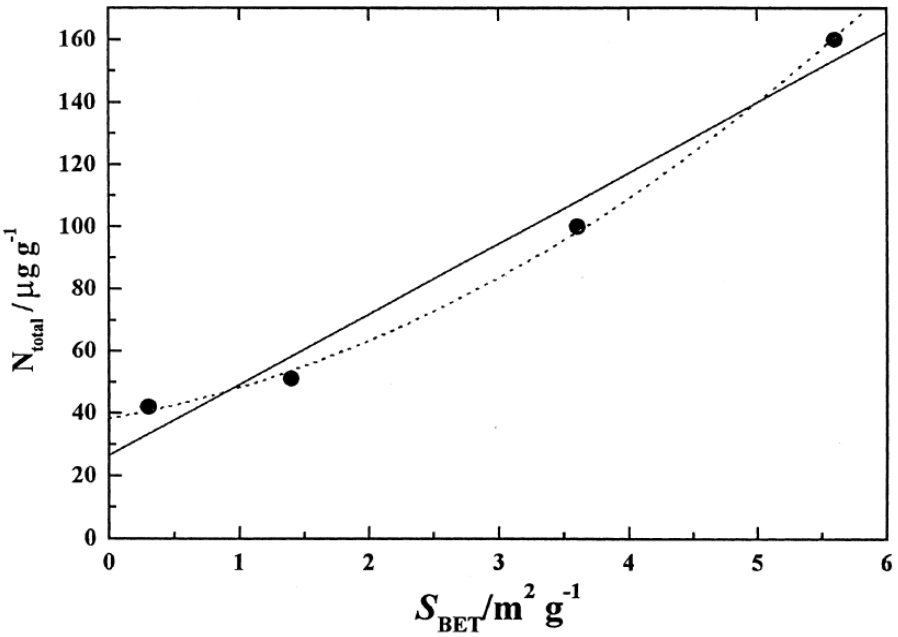


Figure 2-23: Concentrations d'azote mesurées sur un graphite nucléaire présentées en fonction de la surface spécifique de l'échantillon *[R.Takahashi et al., 1999]*

Ce graphe montre que la concentration en azote mesurée augmente de 40 à 160 ppm lorsque que la surface spécifique de l'échantillon augmente. La plus faible surface spécifique mesurée correspond à un échantillon massif de 1 cm^3 tandis que la plus élevée correspond à des échantillons broyés de taille inférieure à 50 µm. L'auteur suggère d'après ces résultats que l'azote est principalement adsorbé en surface des échantillons.
Par ailleurs, cette équipe a également déterminé par analyse SIMS, le profil de concentration en profondeur de l'azote d'un échantillon de graphite massif. Le résultat obtenu est présenté Figure 2-24 [R.Takahashi et al., 1999].

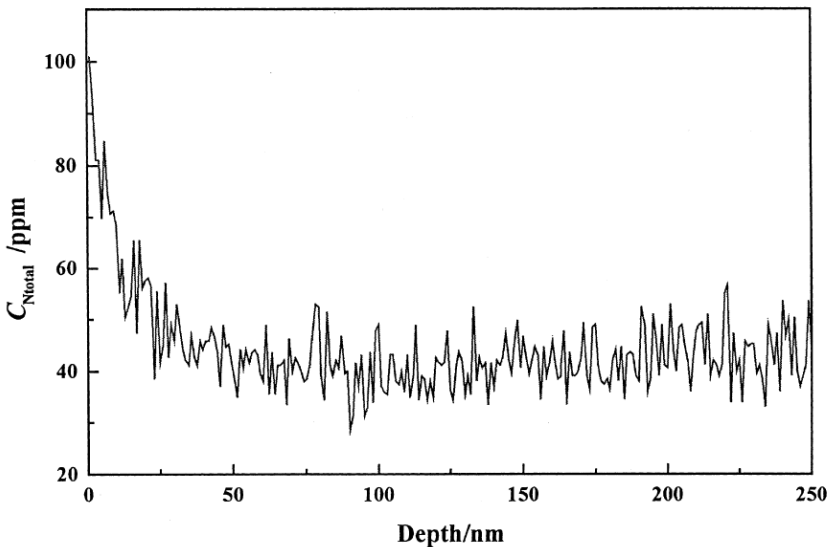


Figure 2-24: Profil de concentration en profondeur de l'azote, mesuré par analyse SIMS, dans un échantillon de graphite massif *[R.Takahashi et al., 1999]*

Ce profil montre que l'azote est réparti de façon inhomogène sur les 30 premiers nanomètres à la surface puis devient constant en profondeur. L'auteur explique que la diffusion de l'azote absorbé en surface est bloquée par la présence de plans graphènes « en écaille » observés en microscopie électronique à balayage. La Figure 2-25 est un cliché issu de *[R.Takahashi et al., 1999]* obtenu en microscopie électronique à balayage montrant la présence de plans graphènes pouvant empêcher la diffusion de l'azote en profondeur.

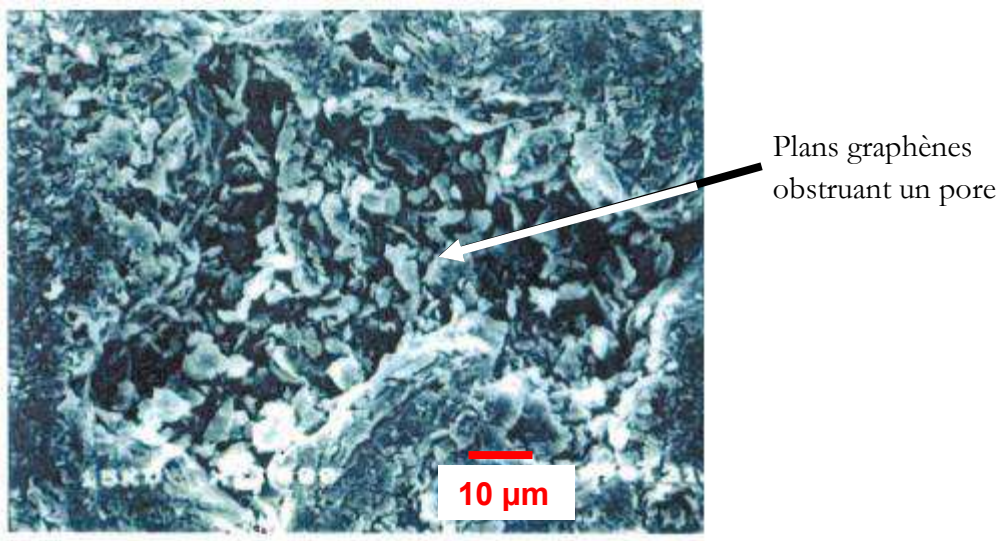


Figure 2-25: Cliché obtenu en microscopie électronique à balayage sur un graphite vierge illustrant la présence de plans graphènes bloquant la diffusion de l'azote en profondeur *[R.Takahashi et al., 1999]*

Il est à noter que la concentration d'environ 40 ppm d'azote, mesurée au-delà de 30 nm par SIMS (Figure 2-24), est en accord avec les teneurs mesurées par désorption sur le même type d'échantillon de graphite massif (Figure 2-23). Le manque de données sur ce graphite ne permet pas de corréler les teneurs obtenues à des données caractéristiques de l'échantillon, comme par exemple la répartition en taille des pores qui peuvent influencer la quantité d'azote pouvant pénétrer en profondeur.

D'autre part, deux notes du CEA *[CEA/DAM, 1994; CEA/Valduc, 1997]* font référence à des teneurs d'azote mesurées dans des chemises inactives de la centrale de Saint Laurent des Eaux. Les résultats ont été récapitulés sur les deux graphes ci-dessous.

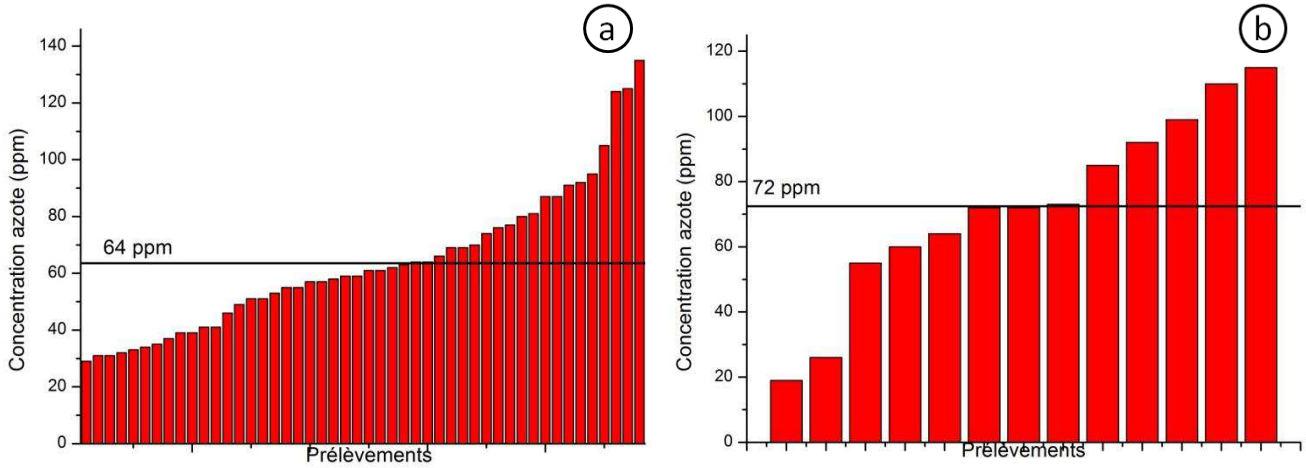


Figure 2-26: Mesures d'azote réalisées sur des chemises de graphite inactif de Saint Laurent des Eaux en (a) 1994 et (b) 1997 *[CEA/DAM, 1994; CEA/Valduc, 1997]*

Lors de la campagne de 1994, 48 prélèvements de 100 mg ont été réalisées sur 10 échantillons. Les teneurs en azote mesurées sont comprises entre 29 et 135 ppm et la valeur moyenne est de 64 ppm. En 1997, 13 prélèvements ont été réalisés sur 2 échantillons. Les valeurs alors trouvées sont comprises entre 19 et 115 ppm d'azote. Pour les deux campagnes de mesure, une assez forte dispersion des valeurs est observée.

2. Comportement de l'azote dans le graphite nucléaire

2.1. Effet de la température

Lors d'une étude *[Z. W. Deng and R.Souda, 2002]* menée sur des échantillons de graphite pyrolytique implantés en azote à une énergie de 800 eV et une fluence de 1 à $1{,}5 \times 10^{18}$ at/cm², le suivi des espèces désorbées a été réalisé par spectrométrie de masse, lors d'un recuit balayant une gamme de température comprise entre la température ambiante et 1200°C. Il a été tout d'abord constaté que la majeure partie de l'azote est relâchée entre 600°C et 1000°C. Les espèces désorbées identifiées sont deux espèces moléculaires neutres N_2 et C_2N_2. Une petite quantité d'azote atomique est également détectée et est accompagnée d'un fort signal de CN. Des anions H^- sont également détectés ainsi que des CN^- à des températures supérieures à 1000°C. On trouve également du CO et du CO_2 provenant du graphite chauffé. Il a été démontré que les espèces N et CN proviennent respectivement de la dissociation par ionisation des molécules neutres N_2 et C_2N_2. L'existence des ions CN^-, est quant à elle expliquée par Z.W.Deng et al. *[Z. W. Deng and R. Souda, 2001; Z. W. Deng and R.Souda, 2002]* comme le résultat de l'attachement dissociatif des électrons sur les molécules C_2N_2. Le C_2N_2 capture un électron libre émis par émission thermoïonique de la surface du graphite. Ce phénomène peut être traduit par la réaction (36) :

$$C_2N_2\ (\text{surface}) + e^-\ (\text{surface}) \rightarrow (C_2N_2^-)^* \rightarrow CN^- + CN^\circ \quad (36)$$

Le temps de vie très court de l'espèce $(C_2N_2^-)^*$ explique le fait qu'elle ne soit pas détectée lors des analyses. Il est à noter que l'espèce CN^- pourrait également provenir de l'attachement électronique dissociatif des électrons sur des molécules de HCN de surface selon le même type de réaction que celle donnée ci-dessus. Z.W.Deng explique que dans ce cas, l'espèce $(HCN^-)^*$ devrait avoir une durée de vie plus longue que $(C_2N_2^-)^*$ et devrait donc être détectée lors des analyses. Comme cela n'est pas le cas, il conclut que cette deuxième hypothèse de formation de CN^- via HCN est peu probable. Ainsi lors d'une analyse, si du CN^- est détectée, cela ne signifie pas nécessairement qu'il existe en tant que tel dans le milieu analysé, mais qu'il a pu être formé dans les conditions d'analyse.

Dans l'étude de R. Takahashi *[R.Takahashi et al., 1999]* évoquée dans la partie précédente, la concentration d'azote a été mesurée après un premier traitement thermique à 400°C. Les résultats obtenus ont été comparés aux concentrations d'azote mesurées sur des échantillons n'ayant pas subi de pré-traitement thermique. Le Tableau 2-4 présente ces résultats en fonction de la taille des échantillons de graphite analysés *[R.Takahashi et al., 1999]*.

	Not heated	400 °C
Particle size/10^{-6} m	$N_{total}/10^{-6}$g g^{-1}	$N_{total}/10^{-6}$g g^{-1}
<50	160	160
50 - 100	100	110
100 - 500	51	70
Block (1 cm × 1 cm × 1 cm)	42	44

Tableau 2-4 : Concentration d'azote mesurée à température ambiante et à 400°C sur des échantillons de différentes tailles *[R.Takahashi et al., 1999]*

Les concentrations d'azote mesurées après un traitement thermique à 400°C sont du même ordre de grandeur que celles mesurées sur les échantillons non chauffés quelles que soient les dimensions de l'échantillon. Cela indique que pour des teneurs de l'ordre de quelques dizaines voire centaines de ppm, l'azote absorbée est stable thermiquement jusqu'à au moins 400°C qui est la température moyenne de fonctionnement des réacteurs UNGG. Toutefois, il est à noter que l'auteur ne spécifie pas la limite de détection de la technique employée.

Dans sa thèse, C-E.Vaudey *[C-E.Vaudey, 2010]* s'est intéressée à la désorption d'espèces oxygénées provenant d'échantillons de graphite vierge chauffés dans une gamme de température allant de l'ambiante à 800°C. Pour ces analyses de thermodésorption programmée, une rampe de montée en température de 20°C/min a été utilisée. Ces expériences étant réalisées sous vide secondaire et les gaz étant prélevés directement à la surface des échantillons, une très bonne sensibilité de l'ordre de quelques ppm a été obtenue. Néanmoins, le spectromètre de masse n'ayant pas été étalonné, les résultats présentés ne sont pas quantitatifs. Les espèces oxygénées identifiées sont CO_2, CO, H_2O, O_2, NO_2. Quatre échantillons de graphite de 1x1x0,2 cm ont été analysés. Ils correspondent à du réflecteur de G2, de la chemise de SLA2 et de l'empilement de SLA2 (2 orientations par rapport à l'axe de filage ont été étudiées). La Figure 2-27 présente les courbes de désorption obtenues pour CO_2 et NO_2 *[C-E.Vaudey, 2010]*.

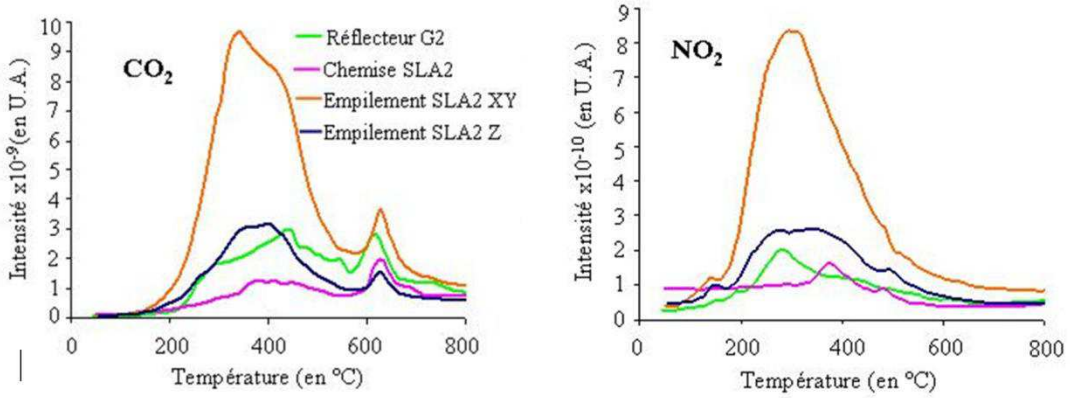


Figure 2-27: Désorption de CO2 et NO2 entre la température ambiante et 800°C pour différents graphites *[C-E.Vaudey, 2010]*

Le CO_2 est l'espèce dont la désorption est la plus importante, elle est donc présentée ici afin de servir de référence. Contrairement à ce qui est présenté dans l'étude de R.Takahashi *[R.Takahashi et al., 1999]*, les résultats obtenus par C-E.Vaudey indiquent que l'azote est désorbée sous forme de dioxyde d'azote dès 200°C. L'intensité plus importante de NO_2 détecté dans le cas de l'empilement orienté XY, dont la porosité est plus accessible que dans l'orientation Z, indique que le relâchement s'opère via le réseau poreux. Toutefois, l'intensité du signal de NO_2 étant relativement faible par rapport à CO_2, les quantités désorbées ne doivent pas dépasser quelques ppm, et cela pourrait expliquer que ce phénomène n'a pas été observé et quantifié par R.Takahashi.

2.2. Effet de l'irradiation et de la corrosion radiolytique

Dans le cadre d'une étude américaine *[S.M.McCrory, 2011]*, l'adsorption d'azote a été étudiée en plongeant des échantillons de graphite NBG-18 et POCOFoam® dans de l'azote liquide pendant 24h. Des teneurs d'azote absorbé de l'ordre de 3 000 ppm ont été atteintes. L'analyse des échantillons par XPS, immédiatement après immersion, a permis de mettre en évidence des liaisons C=N et N-O. La spéciation de l'azote a été également suivie après une irradiation neutronique de 120 jours à une fluence de $6{,}7 \times 10^{13}$ at/cm².s^{-1}. En couplant des analyses MEB et EDX, il a été mis en évidence, comme le montre la Figure 2-28 que l'azote forme avec l'oxygène des clusters de surface dont la taille moyenne est d'environ 5 µm *[S.M.McCrory, 2011]*.

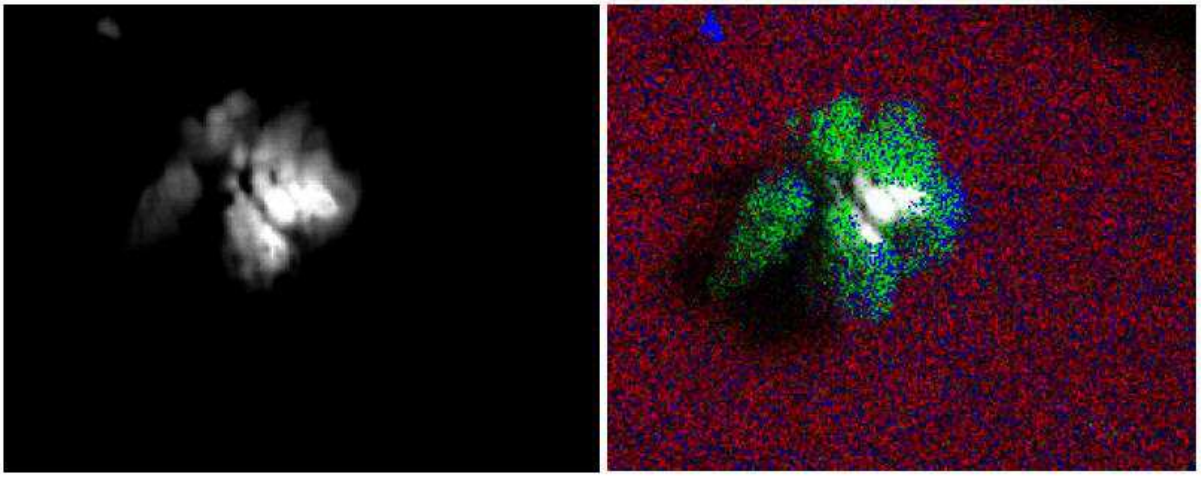


Figure 2-28: (à droite) Image d'un cluster observé par MEB sur un graphite NBG-18 immergé dans l'azote liquide et irradié par des neutrons à une fluence de 6,7x1013 n/cm².s^{-1}. (à gauche) le même cluster observé en EDX ; en rouge les atomes de carbone, en bleu les atomes d'oxygène et en vert les atomes d'azote *[S.M.McCrory, 2011]*

Les auteurs expliquent que la fragmentation de la surface, sous l'effet de l'irradiation, augmente le nombre de sites actifs sur lesquels l'azote peut se fixer chimiquement. Ainsi, lors d'une irradiation en atmosphère riche en azote, la concentration surfacique de cet élément peut augmenter.

A partir des concentrations en ^{14}C mesurées sur du graphite irradié, R.Takahashi est remonté par calcul d'activation inverse, aux teneurs en azote explicatives. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2-5 *[R.Takahashi et al., 1999]*.

Sample No.	D06-71	D06-74	D08-75
[^{14}C]/Bq g^{-1}	9.14×10^4	8.83×10^4	8.98×10^4
Neutron flux/cm^{-2} s^{-1}	2.24×10^{13}	2.24×10^{13}	2.24×10^{13}
Irradiating time/h	161210	161210	160175
Bulk density/g cm^{-3}	1.75	1.75	1.75
C_N/ 10^{-6}g g^{-1} *	40	39	44
Sample No.	D08-65	D010-51	D010-44
[^{14}C]/Bq g^{-1}	9.09×10^4	7.36×10^4	7.16×10^4
Neutron flux/cm^{-2} s^{-1}	2.24×10^{13}	1.55×10^{13}	1.55×10^{13}
Irradiating time/h	160175	161111	161111
Bulk density/g cm^{-3}	1.75	1.75	1.75
C_N/ 10^{-6}g g^{-1} *	44	47	46

Tableau 2-5 : Teneurs en azote explicatives calculées à partir des concentrations de ^{14}C mesurées sur du graphite irradié en réacteur *[R.Takahashi et al., 1999]*

Des teneurs en azote explicatives de l'ordre de 40 ppm ont été calculées et semblent cohérentes avec les résultats du même auteur présentés dans le Tableau 2-4. Toutefois, ces résultats sont à prendre avec précaution dans la mesure où la contribution de la réaction $^{13}C(n,g)\,^{14}C$, ne semble pas avoir était prise en compte.

Par ailleurs le travail d'inventaire mené par EDF-CIDEN sur les graphites UNGG arrive aux conclusions que le ^{14}C restant dans le graphite en fin de vie du réacteur est principalement issu de l'activation neutronique du ^{13}C. Cela signifie que des phénomènes qui ne sont pas encore clairement identifiés sont à l'origine du départ du ^{14}C ou de son précurseur azote lors du fonctionnement du réacteur. Dans la mesure où un déficit en ^{13}C explicatif a été mis en évidence, la corrosion radiolytique pourrait être le phénomène majoritaire à l'origine du relâchement de ^{14}C et de son précurseur ^{14}N.

En résumé : Initialement, dans les cokes et les brais utilisés pour la fabrication du graphite nucléaire, l'azote est inclus dans des hydrocarbures hétérocycliques azotés. Lors de l'étape de graphitisation à 2 000°C, ces composés se dissocient et forment de nouvelles espèces azotées. A partir de la littérature, nous ne pouvons pas dire si ces espèces restent présentes dans le graphite ou si elles sont relâchées sous formes gazeuses. De plus, lors de la fabrication du graphite, de l'azote (air) est également piégée dans la porosité fermée du matériau. En surface, la concentration d'azote provenant de l'air absorbé peut atteindre ~100 ppm et l'azote peut diffuser sur plusieurs dizaines de nanomètres de profondeur. La teneur totale absorbée dépend de la porosité ouverte du graphite. Ainsi, nous constatons que la quantité et la spéciation de l'azote présent dans le graphite vierge est difficile à estimer et dépend du graphite considéré.

En réacteur, compte tenu de la concentration d'azote, le ^{14}C serait principalement formé en surface. Toutefois, la température et l'irradiation neutronique influencent le comportement de l'azote et sont susceptibles, avec la corrosion radiolytique du graphite, d'induire le relâchement de l'azote présent sur les surfaces accessibles. Lors des entrées d'air réalisées pendant les périodes de maintenance du réacteur, de l'azote se fixe à nouveau mais en plus grande quantité à la surface du graphite irradié qui présente un plus grand nombre de sites actifs. De plus, le gaz caloporteur contient de l'azote en impureté qui peut également se fixer à la surface du graphite. Finalement, nous constatons qu'il est difficile de connaître la forme chimique, la localisation et la quantité d'azote dans le graphite irradié. Aussi nous comprenons qu'il est difficile d'établir l'inventaire radiologique final du ^{14}C dans le graphite irradié par un calcul d'activation simple des impuretés et c'est pourquoi EDF à mis en place une nouvelle méthode permettant d'estimer l'inventaire radiologique des graphites irradiés.

Partie 3: Comportement du ^{14}C dans le graphite en réacteur et lors des procédés de décontamination

L'étude bibliographique présentée ici est centrée autour de ^{14}C. Nous nous intéressons tout d'abord à sa localisation et sa spéciation dans le graphite irradié, puis nous présentons les données de la littérature portant sur son comportement vis-à-vis de la température, de l'irradiation et de la corrosion radiolytique. Par la suite, nous décrivons un certain nombre de procédés envisagés pour la décontamination du graphite nucléaire et nous présentons les principaux résultats associés.

1. Spéciation et comportement du ^{14}C en réacteur

1.1. Spéciation du ^{14}C

Le ^{14}C possède deux spéciations en raison des différences de localisation de ses précurseurs ^{13}C et ^{14}N.

Lorsqu'il est formé par la réaction $^{13}C(n,g)^{14}C$, le ^{14}C possède une énergie de recul comprise entre 9 eV et 2,6 keV [Annexe 1], supérieure à l'énergie de liaison d'environ 7 eV des atomes de carbone engagés par double liaison dans les cycles aromatiques. Le ^{14}C est donc déplacé de la position initiale de son précurseur sur des distances pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres pour les énergies de recul les plus élevées *[SRIM, 2010]*. Le ^{14}C se trouve alors en position interstitielle, comme nous l'avons vu dans la partie 2.1 de ce chapitre. Dans ces conditions, le ^{14}C pourra former de nouvelles liaisons avec les atomes de carbone environnants mais ne pourra pas réintégrer un plan graphène sans une élévation de la température proche de la température de graphitation.

Par ailleurs, la réaction d'activation $^{14}N(n,p)^{14}C$ conduit à une énergie de recul du ^{14}C d'environ 42 keV. L'énergie de liaison la plus élevée que peut former l'azote étant la triple liaison CN de 9eV *[Wired_Chemist; J. Clayden et al., 2002]*, l'énergie de recul est largement suffisante pour déplacer le ^{14}C de la position initiale de ^{14}N. L'azote étant particulièrement absorbé sur les surfaces accessibles des pores et le parcours du ^{14}C formé étant seulement de quelques dizaines de nanomètres *[SRIM, 2010]*, ce dernier restera proche des surfaces libres du graphite. Sa spéciation est quant à elle plus difficile à prédire puisque la réaction d'activation transforme un atome d'azote trivalent en un atome de carbone tétravalent *[L.Petit, 2009]*.

D'autre part, le caloporteur s'enrichit également en ^{14}C formé à partir du $^{13}CO_2$, ^{13}CO, $^{13}CH_4$ qui se trouvent dans le caloporteur. L'énergie de la liaison C=O dans la molécule CO_2 étant d'environ 8 eV *[H. O. Pierson, 1993]* il se produit une dissociation de la molécule de CO_2 lors de l'activation du carbone. Il en est de même pour CO et CH_4 dont les énergies de liaison sont respectivement de 3,7 eV et environ 18 eV.

1.2. Comportement migratoire du ^{14}C en réacteur

1.2.1. Les différents comportements migratoires du ^{14}C

a) Relâchement du ^{14}C dans le caloporteur

Le taux de relâchement d'un radionucléide présent dans le graphite est gouverné par *[A.J.Wickham, 1995]:*

- le taux de corrosion du graphite
- la désorption de ce radionucléide du graphite
- la dissolution sélective de ce radionucléide vers un autre milieu
- la présence de substances complexantes

Comme nous l'avons vu précédemment, le ^{14}C formé à partir de ^{14}N se trouve majoritairement sur les surfaces extérieures du graphite et sur les parois des pores ouverts. Ainsi localisé, le ^{14}C peut se lier avec des atomes d'oxygène ou alors être incorporé dans les dépôts évoqués précédemment. Selon *[AIEA, 2006]*, le ^{14}C de « surface » est potentiellement plus mobile que celui présent dans la matrice et formé à partir du ^{13}C.

b) Diffusion du ^{14}C dans le graphite

Diverses études ont été menées afin de définir le coefficient d'auto-diffusion du carbone dans le graphite. L'une des méthodes employées est l'échange isotopique entre ^{14}CO et le graphite. Dans son étude, R.S.Sach *[R. S. Sach and W. J. Williams, 1974]* utilise un échantillon de graphite chauffé à plus de 1 900°C et mis au contact d'une phase gazeuse de ^{14}CO. Lors de cette expérience, une diminution de l'activité de la phase gazeuse a été observée, et elle traduit le marquage de l'échantillon par ^{14}C. Trois paramètres sont susceptibles de contrôler la diminution d'activité de la phase gazeuse :

- la diffusion du ^{14}CO au travers des pores du graphite
- l'échange isotopique entre le ^{14}CO et le ^{12}C de surface :

$$^{14}CO + {}^{12}C \leftrightarrows {}^{12}CO + {}^{14}C \quad (35)$$

- la diffusion du ^{14}C de la surface vers le cœur de l'échantillon, c'est-à-dire son auto-diffusion dans le graphite

La diffusion du CO dans les pores est rapide à 1 900°C et le coefficient de diffusion est estimé à 10^{-7}-10^{-6} m^2/s *[P.Hawtin, 1969]*. L'énergie d'activation nécessaire à l'échange isotopique a été mesurée pour le couple $^{13}CO/^{12}C$ à 800°C et vaut 2,4 eV *[R.phillips, 1970]*. Il est donc raisonnable de penser que ce processus est extrêmement rapide à 1 900°C *[R. S. Sach and W. J. Williams, 1974]*. Contrairement à ces réactions rapides, la diffusion du ^{14}C dans le graphite est connue pour être lente, $D \sim 10^{-17}\ m^2/s$ à 1 900°C selon *[M.A.Kanter, 1957; F.S.Feates, 1968]* et $D \sim 0{,}64 \times 10^{-19}$ à $2{,}97 \times 10^{-19} m^2/s$ à 1 900°C selon *[R. S. Sach and W. J. Williams, 1974]*. C'est donc le paramètre limitant de la diffusion de ^{14}C dans le graphite. L'énergie d'activation de la diffusion du ^{14}C dans le graphite nucléaire à 1 900°C est estimée entre 3,49 eV et 6,43 eV.

En conclusion, le faible coefficient de diffusion thermique apparent du ^{14}C dans le graphite indique qu'en réacteur, la température n'a pas d'influence sur le comportement migratoire du ^{14}C.

2. Comportement du ^{14}C lors des procédés de décontamination

Nous présentons ici les deux options de décontamination qui ont été envisagées pour le graphite nucléaire français : le vaporéformage et le traitement chimique. Nous nous attarderons davantage sur le vaporéformage puisqu'il sera mis en œuvre et étudié dans le cadre de la thèse.

2.1. Traitement par vaporéformage

Le traitement thermique du graphite en présence de vapeur d'eau, également appelé vaporéformage, a été étudié dans le cadre du retraitement du graphite allemand des réacteurs Merlin et AVR. La Figure 2-29 illustre le dispositif mis en place et utilisé lors des thèses de M.Florjan *[M.W.Florjan, 2009]* et T.Podruzhina *[T.Podruzhina, 2004]*.

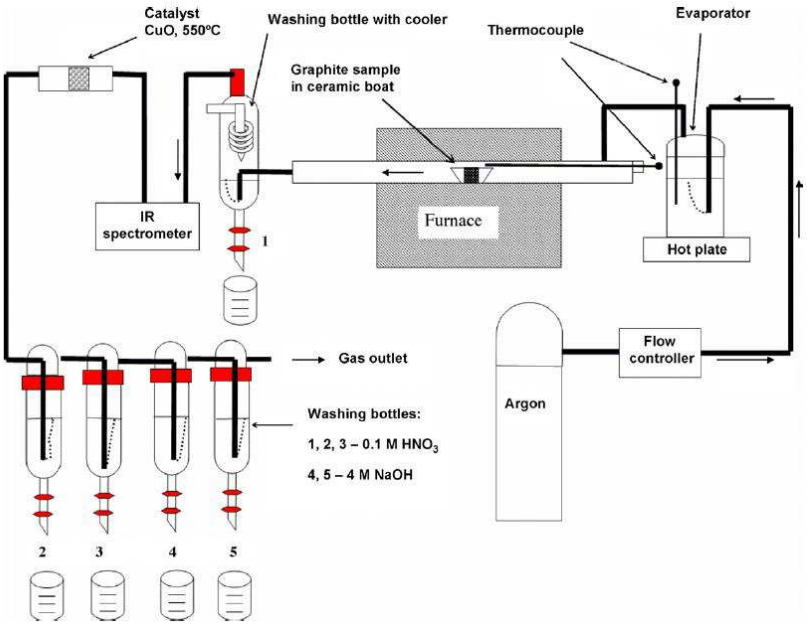


Figure 2-29: Schéma de l'installation mise en place pour l'étude des graphites irradiés Merlin et AVR *[J. Fachinger, 2008]*

Le principe du dispositif consiste à balayer un échantillon de graphite avec un gaz inerte (argon) contenant de la vapeur d'eau. La quantité de vapeur d'eau incorporée est contrôlée par un évaporateur. L'échantillon à traiter est placé au centre du four dans un tube de céramique. A la sortie du four, l'eau contenue dans le gaz sortant est condensée. Le CO et le CO_2 sont analysés dans un spectromètre IR puis le CO est oxydé en CO_2. Le gaz est ensuite injecté successivement dans différents biberons dont les solutions piègent le ^{3}H et le ^{14}C. Ces solutions sont ensuite analysées pour connaitre la quantité de ^{14}C relâché.

Une première série d'expériences rapportée ici a été réalisée en atmosphère inerte d'argon sur des échantillons massifs et en poudre de graphite Merlin et AVR *[J. Fachinger, 2008]*. Les échantillons de graphite merlin proviennent de la brique de graphite n°10 issue de la colonne thermique II. Les échantillons de graphite AVR proviennent du réflecteur. Le Tableau 2-6 présente l'inventaire radiologique initial de ces graphites.

	Graphite Merlin (Bq/g)	Graphite AVR (Bq/g)
^{3}H	4 760	884 000
^{14}C	449	95 000
^{137}Cs	0,21	1940
^{154}Eu	959	560
^{60}Co	956	27 000

Tableau 2-6 : Inventaire radiologique initial des graphites Merlin et AVR *[J. Fachinger, 2008]*

L'auteur précise que ces différences d'inventaire proviennent d'un historique d'irradiation différent et souligne le fait que le réacteur AVR a fonctionné à beaucoup plus haute température que le réacteur Merlin.

La Figure 2-30 présente la quantité de ^{12}C et ^{14}C relâchée en fonction du temps lors de traitements thermiques réalisés sous atmosphère inerte d'argon à 870°C, 960°C et 1060°C. Les échantillons de graphite Merlin sont massifs ou en poudre tandis ceux du graphite AVR sont uniquement en poudre. Sur cette figure, les lignes continues correspondent au ^{14}C et les lignes en pointillées au ^{12}C *[J. Fachinger, 2008]*.

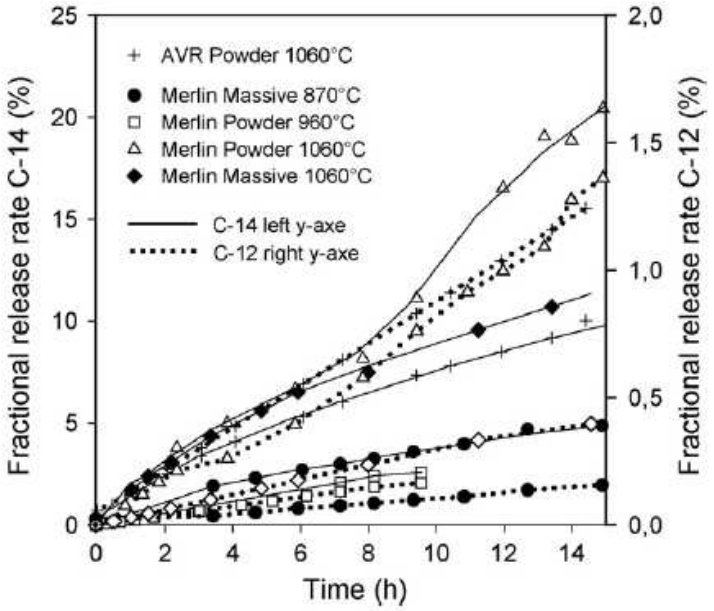


Figure 2-30: Relâchement du ^{12}C et ^{14}C lors d'un traitement thermique sous atmosphère inerte d'argon à différentes températures en fonction du temps *[J. Fachinger, 2008]*

Nous constatons sur cette figure qu'en atmosphère inerte, un relâchement de ^{14}C ce produit dès la première heure de recuit quelle que soit la température. L'auteur explique que le rapide relâchement observé est la conséquence de l'oxydation du ^{14}C par l'oxygène chimisorbée à la surface de l'échantillon. L'auteur explique ensuite que la vitesse de relâchement de ^{14}C qui décroît dans le temps peut certainement être reliée à la concentration d'oxygène présent en impureté dans le gaz et à son régime de diffusion dans le graphite. De plus, comme dans des conditions

fixes, le relâchement de ^{14}C est supérieur au relâchement de ^{12}C, l'auteur souligne l'intérêt d'explorer ultérieurement l'influence de l'oxygène sur le relâchement préférentiel de ^{14}C. Le plus important relâchement atteint en atmosphère inerte représente 20 % de l'inventaire initial.

Pour discuter maintenant de l'influence de la géométrie des échantillons sur le relâchement de ^{14}C et de ^{12}C en atmosphère inerte, nous présentons le Tableau 2-7 qui regroupe les résultats extraits de la Figure 2-30, obtenus sur le graphite Merlin et AVR suite à un recuit en atmosphère argon de 14h à 1060°C. Ce temps est représentatif des tendances observées aux autres temps et cette température est la plus élevée testée.

	Graphite Merlin		**Graphite AVR**
	Echantillon massif	Echantillon en poudre	Echantillon en poudre
Relâchement du ^{14}C (%)	10	20	9
Relâchement du ^{12}C (%)	0,5	1,5	1,3
Sélectivité $^{14}C/^{12}C$	20	13.3	6,9

Tableau 2-7 : Synthèse des résultats issus de *[J. Fachinger, 2008]* obtenus pour du graphite Merlin massif et en poudre lors d'un traitement thermique de 14h à 1060°C sous atmosphère d'argon

Dans le cas du graphite Merlin, nous constatons que la mise en poudre du graphite favorise le relâchement de ^{14}C mais diminue la sélectivité du traitement puisque la quantité de ^{12}C relâché augmente. Pour la poudre de graphite AVR, nous constatons que la sélectivité est encore plus mauvaise mais cela est dû à un plus faible relâchement de ^{14}C. Or, d'après Tableau 2-6, l'inventaire en ^{14}C est beaucoup plus important pour le graphite AVR ce qui signifie que pour des raisons non identifiées dans l'article, qui pourraient être par exemple la localisation et spéciation du ^{14}C, le ^{14}C est plus difficilement oxydable dans ce graphite. Le graphite AVR ayant été exposé à des températures plus élevées durant son irradiation en réacteur, il se pourrait que l'état de structure du graphite ait un effet sur le comportement de ^{14}C en présence de vapeur d'eau.

Pour aborder maintenant l'influence de la température de recuit en atmosphère inerte, nous présentons le Tableau 2-8 qui rassemble les résultats extraits de la Figure 2-30 pour les échantillons massifs de graphite Merlin chauffés à 870°C et 1060°C pendant 14h dans une atmosphère inerte d'argon.

	870°C	1060°C
Relâchement du ^{14}C (%)	5	10
Relâchement du ^{12}C (%)	0,2	0,5
Sélectivité $^{14}C/^{12}C$	25	20

Tableau 2-8 : Synthèse des résultats issus de *[J. Fachinger, 2008]* obtenus pour du graphite Merlin massif lors de traitements thermiques de 14h à 870°C et 1060°C sous atmosphère d'argon

Nous constatons que l'augmentation de la température favorise le relâchement du ^{14}C sans trop augmenter la quantité de ^{12}C relâchée dans le même temps.

Un article de W.Von Lensa *[W. V. Lensa et al., 2011]* présente une étude complémentaire réalisée sur du graphite Merlin massif dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau. L'influence de la concentration en vapeur d'eau et du débit de gaz humide sur le relâchement de ^{14}C a été étudiée. La Figure 2-31 présente le pourcentage de relâchement de ^{14}C en fonction du pourcentage de relâchement de ^{12}C obtenu lors de recuit compris entre 870°C et 1060°C en atmosphère inerte ou contenant de la vapeur d'eau. Les symboles correspondent à différents temps de recuit qui ne sont pas précisés dans l'article.

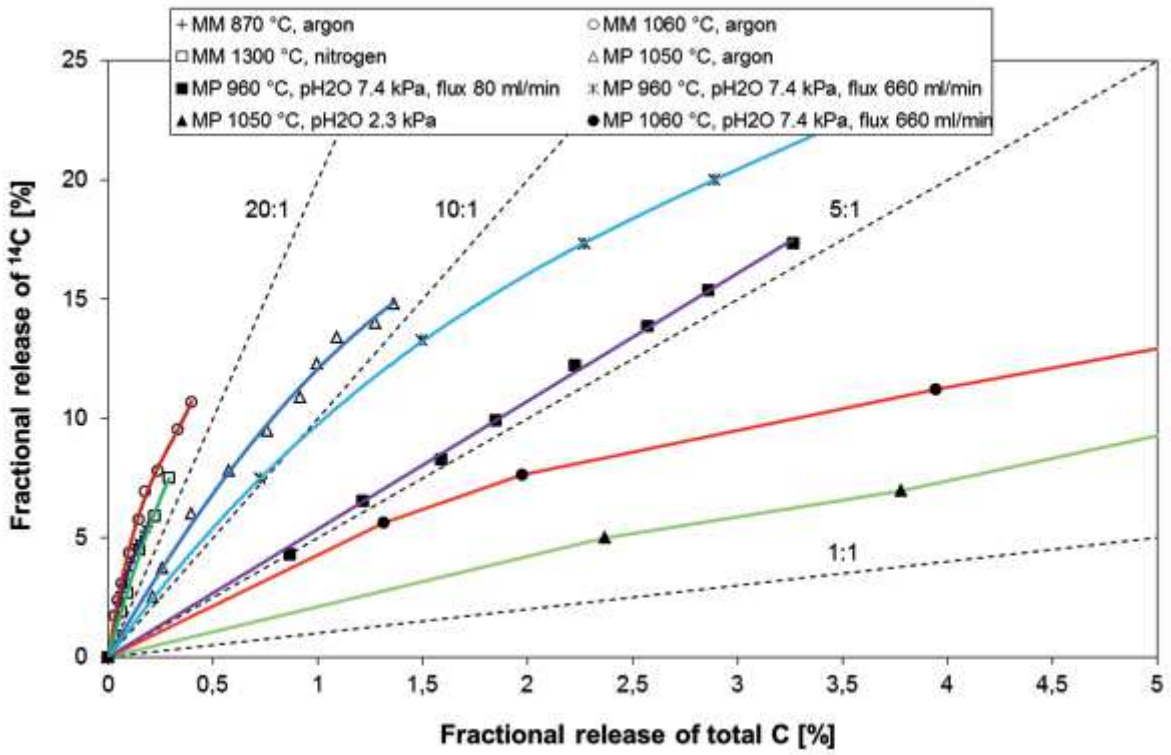


Figure 2-31: Pourcentage de relâchement du ^{14}C en fonction du pourcentage de relâchement du carbone total lors de traitements thermiques, en atmosphère inerte ou contenant de la vapeur d'eau. Les échantillons traités correspondent à du graphite irradié issu d'une colonne thermique de FRJ-1 MTR(MERLIN) (MM: échantillon massique ; MP: échantillon en poudre) ***[W. V. Lensa et al., 2011]***

Sur la Figure 2-31, nous observons qu'en atmosphère inerte lors d'un recuit à 1060°C, une sélectivité supérieure à 20:1 est obtenue pour un échantillon massif et un relâchement maximum ~12% de l'inventaire initial est alors atteint. Pour un échantillon en poudre, la sélectivité est inférieure et comprise entre 20:1 et 10:1. Un relâchement maximal ~15% est atteint dans ce cas. Ce résultat confirme qu'en atmosphère inerte, une meilleure sélectivité est obtenue pour un échantillon massif mais que réduire en poudre le graphite permet d'atteindre un meilleur pourcentage de relâchement de ^{14}C qui, dans cette géométrie est certainement plus accessible aux espèces oxydantes. Lorsque la température de recuit diminue nous constatons que la sélectivité pour un échantillon massif diminue légèrement. A 870°C elle reste tout de même supérieure à 20:1.

En présence 7,4 kPa de vapeur d'eau, nous constatons qu'à 960°C la sélectivité du graphite en poudre augmente lorsque le débit augmente. Pour des débits de 80 mL/min et 660 mL/min, la sélectivité est dans les deux cas comprise entre 10:1 et 5:1. Lorsque la température augmente pour une même pression partielle de vapeur d'eau, la sélectivité diminue et est inférieure à 5:1. De plus, à température constante, la sélectivité diminue également lorsque la pression partielle en vapeur d'eau diminue.

Globalement, en comparant les pourcentages de relâchement thermique de ^{14}C obtenus en atmosphère inerte avec ceux obtenus en présence de vapeur d'eau, nous constatons qu'ils sont plus élevés avec la vapeur d'eau. Toutefois, l'aspect cinétique du relâchement n'est pas exploitable sur ce graphe car les temps de recuit ne sont pas mentionnés.

L'aspect très intéressant de ces résultats que souligne l'auteur est que le pourcentage de relâchement de ^{14}C, ainsi que la sélectivité ^{14}C:^{12}C sont très sensibles aux conditions expérimentales. Cela laisse donc espérer qu'en optimisant ces conditions, il soit possible d'améliorer le relâchement préférentiel de ^{14}C par rapport à ^{12}C dans l'optique d'une décontamination du graphite irradié. W.Von Lensa rappelle également dans cet article que les résultats obtenus dépendent très fortement de la nature du graphite nucléaire et de son historique d'irradiation qui influe sur la localisation du ^{14}C restant. En effet, selon les réacteurs, une partie du ^{14}C a pu être relâchée en phase d'exploitation sous l'effet de la corrosion chimique et radiolytique du graphite qui est fortement liée à la nature du fluide caloporteur (air, CO_2, hélium...).

2.2. Traitement par procédés chimiques

Les procédés de lixiviation en conditions agressives et d'intercalation/exfoliation sont les deux voies de traitement chimique les plus prometteuses. Le premier de ces procédés consiste à placer le graphite dans une solution contenant des composés oxydants et/ou acides ou basiques qui favorisent la dissolution de certaines molécules. L.Vendé *[L.Vendé, 2012]* a réalisé des études de lixiviation sur des échantillons de graphites irradiés des centrales SLA2 et G2. Un milieu alcalin pH-13 a été choisi pour être représentatif du pH des eaux en milieu cimentaire. Dans le cas du ^{14}C, l'auteur a pu mettre en évidence qu'en phase gaz, le ^{14}C se trouve sous forme organique et représente moins de 0,1% de l'inventaire initial. D'après la littérature, la phase serait un mélange de CO et autres composés organiques volatils. En phase liquide, le ^{14}C est sous forme de composés organiques et inorganiques (carbonates). Après plus de 500 jours de lixiviation, le relâchement en ^{14}C est inférieur à 1% de l'inventaire initiale.

Le procédé d'intercalation/exfoliation consiste à introduire entre les plans graphènes des composés, appelés composés d'intercalation, qui une fois chauffés passent sous forme gazeuse. Il en résulte une augmentation de la distance entre les plans graphènes qui aboutit à une déstructuration du graphite. Cette méthode pourrait être utilisée comme étape préalable à un autre procédé de traitement puisqu'elle permet d'augmenter la surface spécifique du graphite et permet de relâcher une partie de l'activité. Cette technique est déjà utilisée à l'échelle industrielle pour la formation de graphite expansé. Elle a également été testée pour retraiter les particules TRISO contenues dans les boulets de graphite utilisés dans les réacteurs HTR *[F.Guittonneau, 2009]*. Ce procédé n'a jamais été testé pour le traitement du graphite.

En résumé : Le ^{14}C est formé principalement en réacteur par les réactions d'activation neutronique $^{13}C(n,g)^{14}C$ et $^{14}N(n,p)^{14}C$. L'énergie de recul transférée au ^{14}C lors de sa formation est suffisante pour briser les liaisons covalentes qui lient ses précurseurs aux atomes environnants. Ainsi, le ^{14}C est déplacé en position interstitielle, à plusieurs dizaines de nanomètres de son lieu de formation. Lorsqu'il est issu de l'azote, le ^{14}C est principalement situé à proximité des surfaces libres du graphite. Il est donc susceptible de se lier à des atomes d'oxygène et éventuellement d'être incorporé dans des dépôts carbonés ce qui le rend potentiellement plus mobile en réacteur que le ^{14}C formé à partir du ^{13}C de la matrice. De plus, la corrosion radiolytique oxydera plus facilement le ^{14}C de surface. Ensuite, le faible coefficient de diffusion thermique apparent du ^{14}C dans le graphite indique que la température n'influencera pas directement son comportement en réacteur. Enfin, en ce qui concerne la décontamination du graphite irradié en vue de son stockage en SCR, EDF s'oriente principalement vers un procédé thermique de décontamination en atmosphère oxydante. En effet, la littérature montre que le relâchement de ^{14}C est très sensible aux conditions expérimentales (température, quantité d'espèces oxydantes, débits …) qui pourraient donc être optimisées afin d'améliorer le relâchement de ^{14}C. L'historique de fabrication et d'irradiation du graphite influençant le relâchement, il est essentiel d'optimiser la décontamination pour chaque type de graphite nucléaire.

Conclusion du chapitre

Les deux principaux précurseurs de ^{14}C en réacteur sont ^{13}C et ^{14}N. Le premier, isotope du carbone, est uniformément réparti dans le graphite tandis que le second est majoritairement présent en surface. Les données de la littérature ont montré que le précurseur ^{14}N migre dans le graphite sous l'effet de la température et de l'irradiation induisant une évolution de sa concentration en surface (accumulation ou relâchement). Après activation neutronique de ces précurseurs, le ^{14}C parcourt quelques dizaines de nanomètres du fait de l'énergie de recul qui lui est transmise puis se stabilise en position interstitielle. Ainsi, dans le graphite irradié, le ^{14}C, est situé soit en surface, soit en profondeur dans la masse du graphite, selon le précurseur considéré.
Du point de vue des propriétés diffusionnelles, le carbone (^{13}C ou ^{14}C) migre peu dans le graphite sous l'effet de la température. A 1900°C, son coefficient apparent de diffusion thermique est compris entre 10^{-19} à 10^{-17} m²/s. Toutefois, aucune étude ne précise son comportement sous irradiation et/ou corrosion radiolytique. Il a été montré qu'il existe trois régimes d'oxydation du graphite en fonction de la température et de la nature de l'oxydant : le régime chimique (cinétique très lente), le régime de diffusion et le régime de transfert en phase gaz. Durant le fonctionnement du réacteur, la température du graphite étant comprise entre 200°C et 500°C, le régime chimique est prédominant et donc l'oxydation thermique du graphite devrait être limitée. Cependant, la radiolyse du caloporteur engendre la formation d'espèces très réactives induisant la corrosion radiolytique du graphite. Cette dernière peut contribuer au relâchement d'une fraction des précurseurs ou du ^{14}C se trouvant en surface.

Enfin, des expériences de décontamination du graphite en présence de vapeur d'eau ont montré la possibilité d'oxyder préférentiellement le ^{14}C plutôt que le ^{12}C et ce en raison de sa spéciation dans le graphite irradié différente de celle du ^{12}C. Cependant, la sélectivité $^{14}C/^{12}C$ du

processus de décontamination est déterminée à la fois par les conditions expérimentales (température, quantité de vapeur d'eau, débit de gaz humide) et par l'état de microstructure du graphite.

Sur la base de ces données, nous avons déterminé les paramètres expérimentaux dont il nous semble pertinent d'étudier l'influence sur le comportement migratoire en réacteur de ^{14}C et de ^{14}N. Il s'agit de :

- **L'état initial de la microstructure** du graphite. Deux températures d'implantation permettent de simuler l'hétérogénéité structurale du graphite dans l'empilement liée à l'effet antagoniste de la température et du flux neutronique. (Nous rappelons que l'implantation ionique est utilisée pour introduire dans la matrice ^{13}C, simulant ^{14}C, et ^{14}N)
- **L'évolution de l'état de la microstructure** du graphite. Il est suivi avant et après implantation, mais aussi à l'issue des différentes expériences. Ainsi, l'état de la structure est étudié en mettant en évidence le niveau de désordre des plans graphènes par des techniques microscopiques (MEB, MET) et par microspectroscopie Raman.
- **L'influence de la température.** Pour l'étude de la migration thermique des éléments implantés, trois températures ont été choisies : 500, 1300 et 1600°C. La température de 500°C a été choisie car elle correspond à la température maximale du graphite en réacteur. Les températures de 1300 et 1600°C permettent d'accélérer les cinétiques de migration des éléments implantés dans le graphite afin de les rendre observables.
- **L'influence de la radiolyse du caloporteur** sur la corrosion du graphite. Elle est étudiée en irradiant un mélange gazeux représentatif de la composition du caloporteur. Afin de maximiser les rendements radiolytiques, l'irradiation gamma majoritairement à l'origine de la radiolyse du gaz est simulée par un faisceau d'ions hélium.

  De même, **l'influence de l'irradiation du graphite** (gamma, neutron, …) sur le comportement migratoire des éléments implantés est étudiée. L'irradiation est réalisée par des faisceaux d'ions hélium ou argon, qui permettent de simuler des niveaux d'endommagement du graphite différents.

La dernière partie de ma thèse est dédiée à la compréhension de phénomènes fondamentaux conduisant au relâchement préférentiel du ^{14}C lors de la décontamination thermique en présence de vapeur d'eau. A partir des données bibliographiques présentées dans ce chapitre, nous avons fait le choix d'étudier l'influence de la température, de l'humidité relative et du débit de gaz humide sur la migration du ^{13}C implanté.

Afin de mener à bien ces études, il est nécessaire de connaître l'état initial des échantillons et cette caractérisation fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 3:
Préparation et caractérisation des échantillons de référence

Table des matières

Historiquement, il était convenu au sein du groupe de travail français (GT Graphite) d'utiliser le graphite d'empilement du réacteur SLA2 comme graphite de référence. En ce qui concerne les études sur du graphite vierge et en raison de l'épuisement des stocks, il a été décidé de réaliser notre étude avec du graphite de rondin inactif issu de ce même réacteur. Il a donc été nécessaire de caractériser ce matériau afin de s'assurer de la similitude de sa microstructure avec celle du graphite d'empilement. A la suite de cette vérification, les échantillons ont été préparés et implantés en ^{13}C (simulant le ^{14}C) et en azote. La caractérisation de l'état initial de la microstructure du graphite implanté et des profils de concentration des éléments tel qu'implantés a été effectuée afin de disposer d'un état de référence bien défini pour réaliser au mieux notre étude.

Dans la partie suivante, nous présentons le protocole expérimental mis en place pour préparer et caractériser les échantillons de graphite de l'étude et détaillons le plan de ce chapitre.

1. Protocole expérimental

La Figure 3-1 schématise le protocole expérimental de préparation et de caractérisation des échantillons de référence de l'étude.

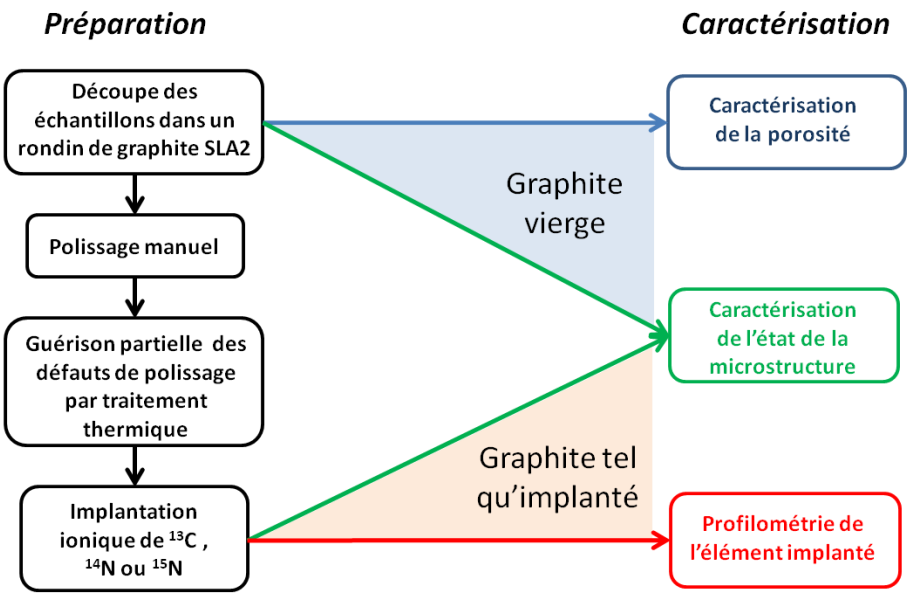


Figure 3-1: Protocole expérimental mis en place pour préparer et caractériser les échantillons de référence de l'étude

La phase de préparation des échantillons est composée de quatre étapes allant de leur découpe à l'implantation ionique des éléments d'intérêt pour notre étude.

Dans la suite de ce chapitre, nous décrivons plus en détail chaque étape de la préparation des échantillons et présentons d'une part les techniques d'analyses employées pour la caractérisation des échantillons et d'autre part les résultats obtenus. La première partie du chapitre est consacrée à la présentation des trois premières étapes de la préparation des échantillons ainsi qu'à la caractérisation du graphite vierge. Dans la seconde partie, après avoir discuté de l'intérêt d'utiliser l'implantation ionique pour introduire le ^{13}C et l'azote dans le graphite, nous décrivons les conditions d'implantation qui ont été retenues puis nous terminons en présentant les résultats de la caractérisation du graphite tel qu'implanté.

2. Préparation et caractérisation microstructurale du graphite vierge

La caractérisation microstructurale du graphite constituant le rondin SLA2 est primordiale. Elle permet de définir dans quelle mesure l'étude réalisée sur ce graphite peut être comparée aux autres études du GT réalisées sur du graphite d'empilement SLA2 et de faire référence à d'autres études de la littérature réalisées sur d'autres types de graphite (G2, AVR, Merlin – cf chapitre 2).

2.1. Découpe, polissage et guérison des défauts de polissage

Le numéro d'opération 3473 gravé sur le rondin de l'étude a permis de confirmer que celui-ci était destiné à être utilisé dans le réacteur SLA2. D'après la note de M. Brié *[M.Brié, 1993]*, ce graphite a été fabriqué à partir de coke lima et a été purifié lors du procédé de fabrication par du MgF_2 après une imprégnation. La Figure 3-2 est une photographie du rondin utilisé.

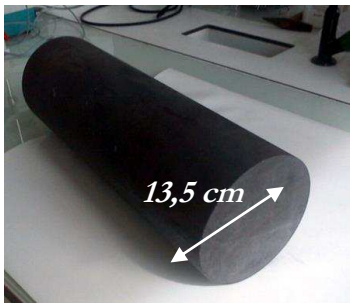


Figure 3-2: Photographie du rondin de graphite utilisé pour la préparation des échantillons

Les échantillons découpés à la scie diamantée sont des parallélépipèdes carrés de 6 mm de côté et de 3 mm d'épaisseur. Sachant que certaines techniques d'analyse et expériences mises en œuvre dans cette étude nécessitent des surfaces de faible rugosité, les échantillons de graphite sont polis au micromètre jusqu'à l'obtention d'une surface poli-miroir. Afin de limiter l'endommagement de la surface lors de cette étape, un polissage manuel a été réalisé selon le protocole mis en place par C-E.Vaudey *[C-E.Vaudey, 2010]*. Les différentes étapes de polissage sont récapitulées dans le Tableau 3-1 *[C-E.Vaudey, 2010]*.

Etapes	Type de tapis	Granulométrie de la pâte diamantée (en µm)	Temps de polissage manuel (en min)
1	Disque abrasif P1200	Aucune	2
2	Ultrapad	15	5
3	Ultrapad	9	7
4	RAM II	9	1
5	RAM II	6	2
6	RAM	3	3
7	RAM	1	2

Tableau 3-1: Protocole de polissage manuel du graphite nucléaire *[C-E.Vaudey, 2010]*

La surface des échantillons est polie à l'aide de pâtes diamantées diluées dans de l'éthanol ultra pur. Entre chaque étape, un nettoyage à l'éthanol dans un bain à ultrasons est réalisé et l'état de la surface est contrôlé à la loupe binoculaire. A la fin de cette préparation, les échantillons

subissent un traitement thermique de 7h à 1000°C sous vide secondaire (~ 10^{-7} mbar) dans un tube en silice chauffé par un four tubulaire de la marque Pekly. En effet, C-E.Vaudey *[C-E.Vaudey, 2010]* a montré que ce traitement thermique permettait de guérir partiellement les défauts structuraux produits en surface par le polissage.

2.2. Caractérisation microstructurale du graphite de rondin SLA2 vierge

Nous présentons ici les analyses réalisées pour déterminer la porosité et l'état de la microstructure du graphite de rondin vierge. Les résultats sont comparés aux caractéristiques du graphite d'empilement SLA2.

2.2.1. Mesure de la porosité du graphite par pycnométrie hélium

Les mesures de porosité ont été réalisées par pycnométrie hélium au centre SPIN de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de St-Etienne par E. Serris.

Pour vérifier l'homogénéité radiale de la porosité, les mesures ont été réalisées sur des échantillons de 2 x 1,5 x 0,5 cm découpés dans trois zones situées entre le bord et le centre du rondin. Deux échantillons ont été prélevés dans chacune des zones afin d'obtenir une valeur moyenne de la porosité. La Figure 3-3 met en évidence sur une tranche de rondin les trois zones de prélèvement du graphite selon l'axe radial.

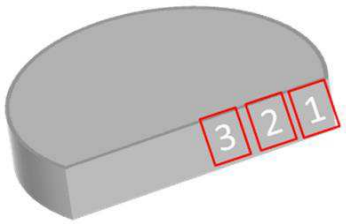


Figure 3-3: Zones de prélèvement des échantillons de graphite destinés aux mesures de porosité par pycnométrie hélium

La pycnométrie à gaz consiste à confiner un gaz à la pression P_1 dans une enceinte de référence de volume connu V_1. Le gaz est ensuite détendu à la pression P_2, dans une enceinte de volume V_0 contenant l'échantillon. En appliquant la loi de Mariotte (1),

$$\boldsymbol{P_1 \times V_1 = P_2 \times (V_1 + V_0 - V_e)} \quad (1)$$

le volume V_e du squelette de l'échantillon est déterminé et, connaissant la masse de ce dernier, il est ensuite possible de remonter à la masse volumique squelettique ρ_S.
L'hélium est principalement utilisé pour la mesure de porosité car il pénètre facilement dans de très petites cavités en raison de son faible diamètre atomique (128 pm).

Les porosités ouverte (P_o), fermée (P_f) et totale (P_t) sont déterminées à partir des formules suivantes (2) à (4):

$$\boldsymbol{P_o}(\%) = (\mathbf{1} - \frac{\boldsymbol{\rho_g}}{\boldsymbol{\rho_s}}) \times \mathbf{100} \qquad (2)$$

Où ρ_g est la masse volumique géométrique de l'échantillon exprimée en g/cm^{3}et ρ_s sa masse volumique squelettique exprimée en g/cm^3.

$$\boldsymbol{P_f}(\%) = (\mathbf{1} - \frac{\boldsymbol{\rho_s}}{\boldsymbol{\rho_{th}}}) \times \mathbf{100} \qquad (3)$$

Où ρ_{th} est la masse volumique théorique d'un grain de carbone et vaut 2,26 g/cm^3 pour du graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite.

$$\boldsymbol{P_t}(\%) = \left(\mathbf{1} - \frac{\boldsymbol{\rho_g}}{\boldsymbol{\rho_{th}}}\right) \times \mathbf{100} = \boldsymbol{P_o} + \boldsymbol{P_f} \qquad (4)$$

Le Tableau 3-2 récapitule les résultats obtenus. Les valeurs présentées correspondent à la moyenne des deux analyses réalisées pour chaque zone.

	Volume de l'échantillon (cm^3)	ρ_g (g/cm^3)	ρ_s (g/cm^3)	P_t (%)	P_o (%)	P_f (%)
Zone 1	2,08 ± 0,05	1,58 ± 0,04	2,095 ± 0,002	30 ± 2	24 ± 2	7,3 ± 0,5
Zone 2	2,04 ± 0,06	1,56 ± 0,04	2,092 ± 0,001	31 ± 2	26 ± 2	7,4 ± 0,5
Zone 3	2,03 ± 0,07	1,57 ± 0,04	2,091 ± 0,001	31 ± 2	25 ± 2	7,5 ± 0,5

Tableau 3-2: Volumes des échantillons, masses volumiques géométrique et squelettique et porosités totale (Pt), ouverte (Po) et fermée (Pf) mesurées par pycnométrie hélium sur des échantillons de graphite de rondin SLA2

Nous observons que compte tenu des incertitudes de mesure, les résultats obtenus sont identiques, ce qui signifie que la porosité du rondin est homogène selon l'axe radial. Une porosité ouverte d'environ 25 ± 2% et une porosité fermée d'environ 7,4 ± 0,5% ont été mesurées.

Dans le cadre de la thèse de A. Blondel, d'autres analyses ont été réalisées en parallèle sur dix échantillons de graphite d'empilement SLA2. Les résultats obtenus présentent une légère dispersion et les porosités ouvertes et fermées ont été évaluées en moyenne à 19 % et 6 % respectivement *[A.Blondel, 2012]*. La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus sur le graphite d'empilement montre que le rondin possède une porosité fermée proche de celle du graphite d'empilement et une porosité ouverte plus importante d'environ 6% en moyenne. Comme le rondin provient du centre de la brique d'empilement (dégavage), il se pourrait que le brai d'imprégnation ait eu plus de difficultés à atteindre cette zone, ce qui expliquerait cette différence de porosité ouverte.

2.2.2. Evaluation de l'état de structure par microspectroscopie Raman

La microstructure du graphite SLA2 a été étudiée sur un microspectromètre Raman Renishaw InVia, à l'Ecole Normale Supérieure de Paris (ENS-Paris), avec l'aide de J.N.Rouzaud, M-R. Ammar et D. Deldicque.

Cette méthode permet de sonder les modes de vibrations de la matrice. Les modifications des intensités et des largeurs à mi-hauteur des pics détectés permettent de déterminer qualitativement des modifications de la structure induites par la présence de défauts. Elle utilise la diffusion inélastique de la lumière: Les atomes de carbone de la matrice sont excités à l'aide d'un laser argon de 514,5 nm, ce qui entraîne une transition des électrons des atomes vers un état virtuel. Lorsque les vibrations de la matrice entraînent une variation de la polarisabilité des atomes constitutifs, la désexcitation de l'électron induit une variation de l'énergie du photon réémis par rapport au photon absorbé dans un très faible nombre de cas (environ $1/10^5$). Si un phonon est annihilé durant le processus, l'électron peut se désexciter vers un état de plus basse énergie que son état d'origine, entraînant l'émission d'un rayonnement plus énergétique. De manière similaire, une partie de l'énergie du photon initial peut être convertie en vibrations de la matrice et le photon émis aura alors une énergie inférieure au photon incident. Cette différence d'énergie permet donc de caractériser les modes de vibration du cristal.

Pour caractériser le niveau de désordre du graphite nucléaire, nous comparons son spectre Raman à celui obtenu sur un graphite modèle HOPG (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) qui possède un très haut degré d'organisation et peut quasiment être assimilé à un monocristal.
La Figure 3-4 présente les spectres Raman de premier ordre, situés entre 800 cm^{-1}et 2000 cm^{-1}, obtenus sur du HOPG et un graphite nucléaire vierge. Les mesures ont été faites sur une surface d'environ 1 μm^2.

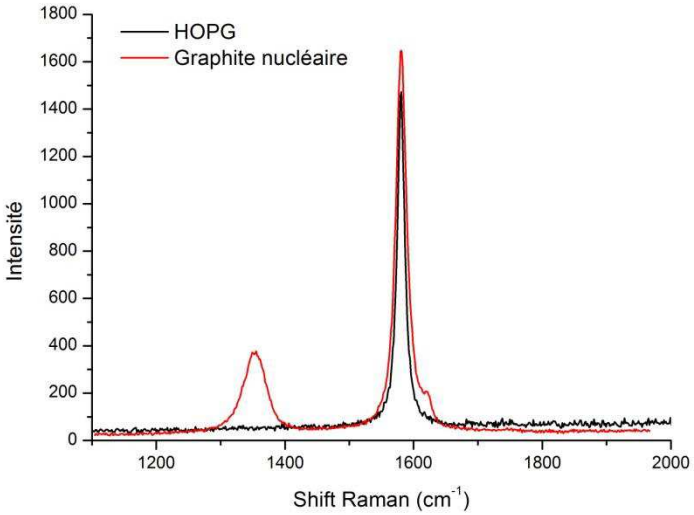


Figure 3-4: Comparaison des spectres Raman d'un graphite HOPG et d'un graphite nucléaire vierge

Les différences observées entre les deux spectres témoignent d'une organisation structurale différente au sein de ces deux types de graphite. La présence de désordre dans la microstructure du graphite nucléaire se traduit par l'apparition de bandes de défauts. Chaque bande est caractéristique d'une organisation structurale particulière *[M.R.Ammar and J-N.Rouzaud, 2010]*. Les bandes les plus significatives sont interprétées de la façon suivante *[F.Tuinstra and J.L.Koenig, 1970; T. Jawhari et al., 1995]*:

- La ***bande G***, appelée bande du graphite, se situe à environ 1580 cm^{-1}. Plus elle est fine et intense, plus le graphite est bien graphitisé. Il s'agit de la seule bande visible sur le graphite HOPG parfaitement orienté.

- La ***bande D1***, située à 1350 cm^{-1}, est corrélée à la taille des cristallites. Plus leur taille diminue, plus l'intensité de la bande augmente. Celle-ci n'est donc pas présente sur le graphite HOPG où les cristallites ont une taille « infinie ».

- La ***bande D2***, située à 1650 cm^{-1}, est attribuée à la distribution des espaces inter feuillets. Plus cet espace augmente, plus l'intensité de la bande augmente.

Pour suivre l'évolution de ces bandes, deux paramètres sont pertinents : la largeur à mi hauteur et les rapports d'intensité des bandes de défaut D1 et G (I_D/I_G). L'élargissement de la largeur à mi-hauteur de la bande G et l'augmentation de l'intensité de la bande de défaut témoignent de l'augmentation du désordre.

Nous avons comparé l'état de structure du rondin et de l'empilement. Les zones analysées ont été sélectionnées au préalable au microscope optique. Il s'agit de zones très brillantes qui correspondent à des domaines cohérents dans lesquelles les cristallites sont orientées préférentiellement parallèlement à la surface. D'autres zones plus mates correspondent à des orientations plus aléatoires des cristallites. La Figure 3-5 présente les spectres normalisés à l'intensité de la bande G, obtenus respectivement dans une zone brillante du rondin et de l'empilement. Les bandes situées entre 2250 et 3500 cm^{-1} correspondent au deuxième ordre de l'analyse *[M.R.Ammar and J-N.Rouzaud, 2010]*

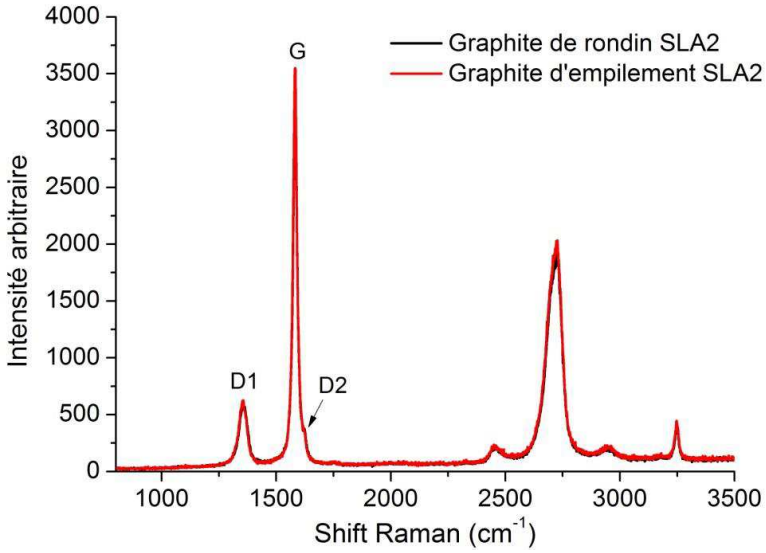


Figure 3-5: Comparaison des spectres Raman obtenus sur du graphite de rondin et d'empilement de SLA2 dans des zones composées de cristallites préférentiellement orientées parallèlement à la surface de l'échantillon.

La Figure 3-5 montre que les bandes de défauts sont quasiment identiques sur les deux spectres, ce qui signifie que les deux échantillons ont un état de structure proche. Ce résultat est en accord avec le fait que les deux éléments graphites sont obtenus à partir de précurseurs identiques et du même procédé de fabrication.

Pour aller plus loin dans la caractérisation des échantillons, nous avons également essayé de déterminer l'ordre de grandeur de la taille des cristallites du graphite de rondin SLA2. Dans les années 70, Tuinstra et Koenig *[F.Tuinstra and J.L.Koenig, 1970]* ont proposé la relation (5) permettant de relier le rapport d'intensité des bande D1 et G à la taille des cristallites L_a par le biais d'une constante C dépendant de la longueur d'onde à laquelle est effectuée l'analyse.

$$\frac{\mathbf{I(D)}}{\mathbf{I(G)}} = \frac{\mathbf{C(\lambda)}}{\mathbf{L_a}} \qquad \textbf{(5)}$$

Depuis, cette relation a largement été discutée par de nombreux auteurs et A.C Ferrari et J. Robertson *[A. C. Ferrari and J. Robertson, 2000]* ont notamment montré qu'elle ne s'appliquait pas dans le cas des matériaux carbonés fortement déstructurés.

Les graphites nucléaires vierges étant très structurés, nous avons utilisé la relation (5) pour caractériser les échantillons vierges de l'étude. Pour cela, nous avons traité deux spectres obtenus sur un même échantillon de graphite de rondin SLA2 mais dans deux zones différentes (une brillante et une sombre). La Figure 3-6 présente les spectres obtenus.

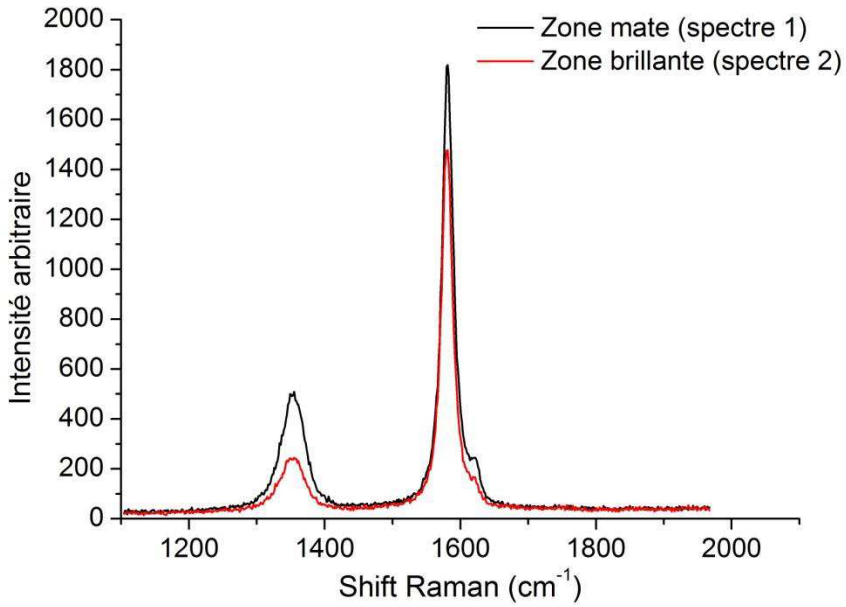


Figure 3-6: Spectres Raman obtenus sur deux zones différentes sélectionnées au microscope optique sur un échantillon de graphite vierge de rondin SLA2.

La Figure 3-6 met en évidence une hétérogénéité des spectres Raman qui caractérise l'hétérogénéité du graphite nucléaire. Ce résultat montre qu'il sera important dans la suite de

notre étude d'acquérir des spectres dans des zones optiquement comparables (zones brillantes) afin de pouvoir les comparer.

Les valeurs de L_a calculées à partir de ces deux spectres et de la relation (5), sont présentés dans le Tableau 3-3 suivant.

	Graphite de rondin SLA2	
Intensité des bandes (unité arbitraire)	**Spectre 1**	**Spectre 2**
Bande D1	509,2	244,9
Bande G	1818,3	1477,0
L_a (nm)	15,7 ± 0,8	26,5 ± 0,2

Tableau 3-3: Calculs des tailles L_a des cristallites présentes dans deux zones différentes d'un échantillon de graphite vierge de rondin SLA2

Les tailles L_a des cristallites sont respectivement de 15,7 ± 0,8 nm et de 26,5 ± 1,8 nm dans les zones mate (spectre 1) et brillante (spectre 2). Bien que du même ordre de grandeur, ces valeurs varient quasiment du simple au double et permettent de quantifier l'hétérogénéité du matériau.

Pour affiner et compléter ces résultats, des analyses par diffraction de rayons X (DRX) ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D8 Advance, par R. Vera de l'Institut des Sciences Analytiques à Lyon et N. Galy, stagiaire M2 dans le groupe ACE de l'IPNL.

L'état cristallin d'un matériau est caractérisé par la répartition tripériodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires (h,k,l). Les distances inter-réticulaires sont constantes et caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X.
Un faisceau de rayons X, monochromatique et parallèle, est diffracté par chacune des familles des plans réticulaires, dans une direction donnée, à chaque fois que la condition de Bragg (6) est vérifiée:

$$\boldsymbol{n \times \lambda = 2d \sin \theta} \qquad (6)$$

avec n : l'ordre de la diffraction

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X,

d : la distance de deux plans réticulaires successifs,

θ : l'angle d'incidence des rayons X.

Les largeurs à mi-hauteur des raies correspondant aux réflexions (002) et (110), qui se trouvent respectivement aux angles 2θ de 26° et 77° *[M.R.Ammar and J-N.Rouzaud, 2010]*, conduisent aux valeurs de L_c et L_a, grâce à la relation de Debye Scherrer (7):

$$L_{a,c} = \frac{K \times \lambda}{\beta \times Cos\theta} \qquad (7)$$

Où K est un facteur de forme pris égal à 0,89 pour le calcul de L_c (002) et 1,84 pour le calcul de L_a (110)*[M.R.Ammar and J-N.Rouzaud, 2010]* et best la largeur à mi-hauteur apparente de la raie.

Afin de soustraire l'élargissement instrumental, le paramètre β est corrigé en utilisant l'équation

$$\beta = \sqrt{H^2 - S^2} \qquad (8)$$

où H est la largeur à mi-hauteur vraie de la raie et S la largeur de défaut optique instrumentale.

La Figure 3-7 présente le diffractogramme obtenu sur un échantillon de graphite vierge SLA2.

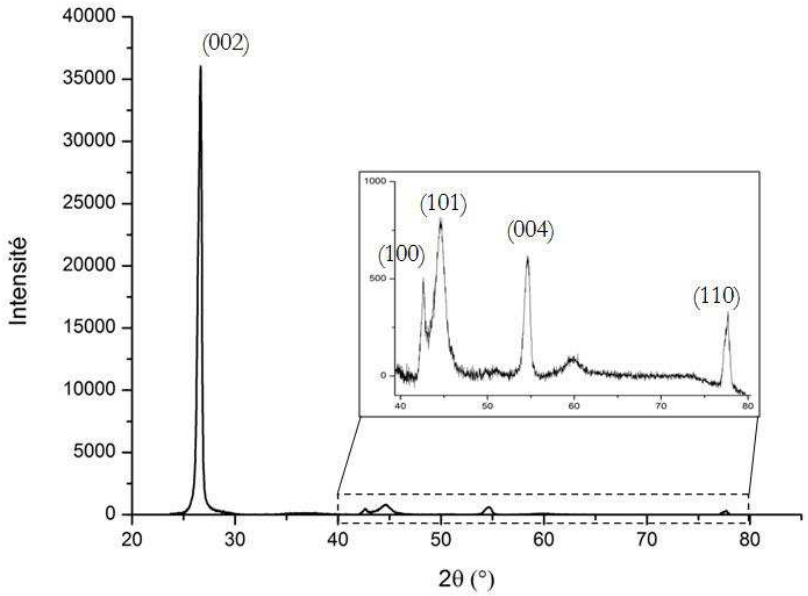


Figure 3-7: Diffractogramme obtenu sur un échantillon de graphite vierge SLA2

Le traitement de ce diffractogramme a permis de trouver pour L_c une valeur de 16,8 nm et pour L_a une valeur de 29,9 nm. Cette dernière est cohérente avec celle estimée par la relation de Tuinstra Koenig.

Nous comparons maintenant ces résultats avec ceux d'une étude de M.R. Ammar et J.N. Rouzaud *[M.R.Ammar and J-N.Rouzaud, 2010]*, qui rassemble des données quantitatives sur la microstructure de différents cokes et graphites nucléaires. Les auteurs ont notamment montré

que la largeur à mi hauteur de la bande G ($FWHM_G$) pouvait être corrélée au rapport d'intensités des bandes D_1 et G (I_D/I_G) par la relation (8) :

$$FWHM_G = 14 + 35 \times \frac{I_D}{I_G} \quad (8)$$

Les intensités prises en compte dans la relation (8) correspondent à la hauteur des bandes D1 et G obtenues après déconvolution du spectre Raman.
La comparaison de nos données avec celles de Ammar et al. A nécessité la déconvolution par le logiciel Origin *[OriginPro-8.1]* des bandes des spectres de la Figure 3-6. Les valeurs obtenues (présentées dans le Tableau 3-4) ont été reportées sur la Figure 3-8 qui représente l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction du rapport d'intensité I_D/I_G de divers cokes et graphites nucléaires soumis à différentes températures de graphitation *[M.R.Ammar and J-N.Rouzaud, 2010]*.

	Graphite de rondin SLA2	
Intensité (spectre déconvolué)	Spectre 1	Spectre 2
Bande D1	484,7	222,2
Bande G	1786,0	1488,2
ID/IG	0,27 ± 0,01	0,15 ± 0,01
FWHM (G)	19,64 ± 0,08	19,32 ± 0,08

Tableau 3-4: Valeurs de l'intensité des bandes D1 et G déconvoluées, du rapport d'intensité de ces bandes et de la largeur à mi-hauteur de la bande G déconvoluée.

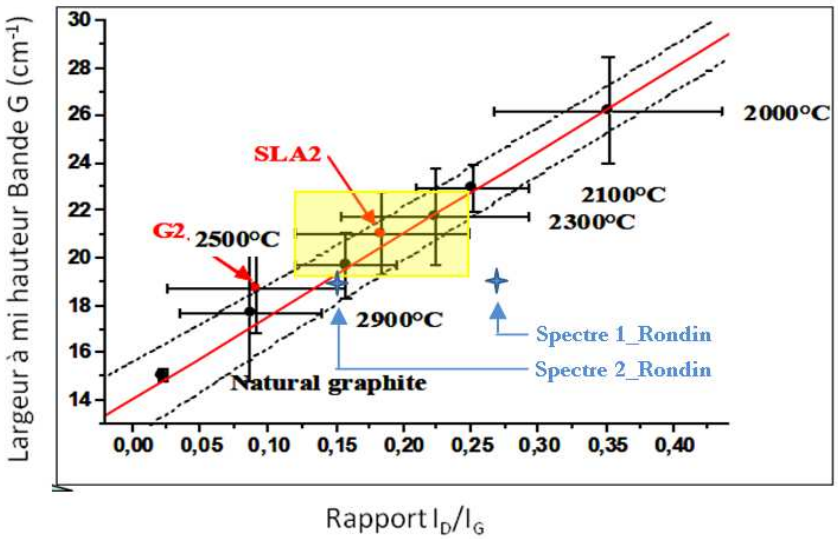


Figure 3-8: Evolution de la largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction du rapport d'intensité I_D/I_G de divers cokes soumis à différentes températures de graphitisation *[M.R.Ammar and J-N.Rouzaud, 2010]*. En bleu ont été reportées les valeurs obtenues sur du graphite de rondin SLA2 et le carré jaune est là pour guider l'œil et correspond à l'étendue des barres d'erreurs de la valeur moyenne du graphite SLA2 graphitisé à 2500°C.

Le symbole correspondant au spectre 1, obtenu dans une zone du rondin apparaissant mate au microscope optique, ne se positionne pas dans la zone définie par les barres d'erreur (carré jaune) autour des valeurs moyennes du graphite SLA2 graphitisé à 2500°C. Il se situe en revanche, dans la zone définie par les barres d'erreur d'un coke moins bien graphitisé à plus basse température (2300°C). Cette observation indique que le spectre 1 a été mesuré dans une zone moins bien graphitisée ou provient d'une zone du liant. Au contraire, le symbole du spectre 2, obtenu dans une zone brillante au microscope optique, se positionne bien dans le domaine des graphites nucléaires SLA2 et G2. Ces barres d'erreur assez étendues indiquent une grande variabilité des mesures.

En conclusion, la nature composite carbone-carbone du graphite nucléaire conduit à une dispersion des tailles de cristallites au sein du matériau. Dans le graphite SLA2 elles mesurent quelques dizaines de nanomètres selon les axes cristallographiques a et c. Enfin, pour être pertinentes, nos analyses futures devront être systématiquement réalisées dans des zones les plus brillantes possibles.

3. Implantation ionique de ^{13}C, de ^{14}N et de ^{15}N

Pour les besoins de l'étude des implantations ioniques de ^{13}C, ^{14}N et ^{15}N ont été réalisées. Elles ont été faites par A. Perrat-Mabilon sur l'implanteur IMIO 400 de l'IPNL. Après avoir discuté de l'intérêt de cette démarche et décrit les conditions d'implantation choisies, nous présentons les résultats des caractérisations physico-chimiques des échantillons tels qu'implantés.

3.1. Intérêt de l'implantation ionique

L'implantation ionique est la technique que nous avons choisie d'utiliser pour introduire dans les échantillons de graphite le ^{13}C (simulant ^{14}C) et les isotopes de l'azote. Tout d'abord, ce procédé permet de s'affranchir des contraintes liées à l'étude d'échantillons radioactifs. Ensuite, la maîtrise de la fluence et de la profondeur d'implantation permet de réaliser des études paramétriques du comportement migratoire des espèces implantées qui est difficile voire impossible à mettre en œuvre sur du graphite irradié.

Pour simuler la présence de ^{14}C dans les échantillons de graphite, nous utilisons l'implantation ionique de ^{13}C, isotope stable et minoritaire du carbone, car les propriétés physico-chimiques d'un élément sont indépendantes de l'isotope. Ainsi, le ^{13}C aura un comportement similaire au ^{14}C vis-à-vis des paramètres dont nous cherchons à montrer l'influence. De plus, les calculs d'activation neutronique (Annexe 1) montrent que les énergies de recul du ^{14}C lors de sa formation par les réactions $^{13}C(n,\gamma)^{14}C$ et $^{14}N(n,p)^{14}C$ sont suffisantes pour briser les liaisons chimiques avec les atomes de carbones environnants et déplacer le ^{14}C en position interstitielle. Or, lors de l'implantation ionique, les atomes de ^{13}C implantés se retrouvent également entre les plans graphènes et possèdent donc la même spéciation que le ^{14}C. Il faudrait chauffer le graphite à des températures proches de la température de graphitation c'est-à-dire entre 2000°C et 3000°C pour que le ^{13}C implanté soit intégré dans des cycles aromatiques.

Pour quantifier par SIMS la concentration et la distribution en profondeur de l'^{14}N constitutif du graphite nucléaire, il est nécessaire d'introduire un isotope étalon de l'azote en quantité connue. Nous avons choisi d'implanter l'isotope 15 de l'azote car il possède le même rendement d'ionisation que ^{14}N et son abondance naturelle de 0,364 ± 0,020 % at. permet d'avoir des analyses très peu bruitées par le signal provenant de l'^{15}N naturellement présent dans la matrice.
De plus, ces échantillons seront utilisés pour étudier l'influence de la température et de l'irradiation sur la migration en réacteur de ^{14}N, précurseur du ^{14}C.

3.2. Choix des conditions d'implantation

Les conditions d'implantation choisies (énergie, fluence) doivent permettre de répondre à des contraintes précises sur la profondeur et la concentration de l'élément implanté. Nous présentons dans ce qui suit le cahier des charges de l'implantation de ^{13}C, ^{14}N et ^{15}N et les conditions retenues. Celles-ci ont été déterminées à partir de simulation réalisées grâce au logiciel SRIM *[J. F. Ziegler et al., 2010]* qui simule le parcours de ions dans la matière à 0 K selon la méthode Monte-Carlo. Le détail des calculs réalisés à partir de ces simulations pour obtenir les profils de concentration et des défauts sont présentées en Annexe 2.

3.2.1. Implantation ionique de ^{13}C

Nous avons vu dans le chapitre 2 que l'irradiation et la température agissent de façon antagoniste sur l'évolution de la microstructure du graphite en réacteur. L'irradiation introduit des défauts dans la structure tandis que la température, favorisant la mobilité des défauts, induit une restructuration partielle du graphite. Ces deux paramètres évoluant spatialement dans l'empilement, le graphite présente plusieurs états de structure selon sa localisation. Pour illustrer cela, la Figure 3-9 représente le flux neutronique, le gradient de température ainsi que la localisation des états de structure extrêmes du graphite sur une vue en coupe verticale d'un empilement de graphite.

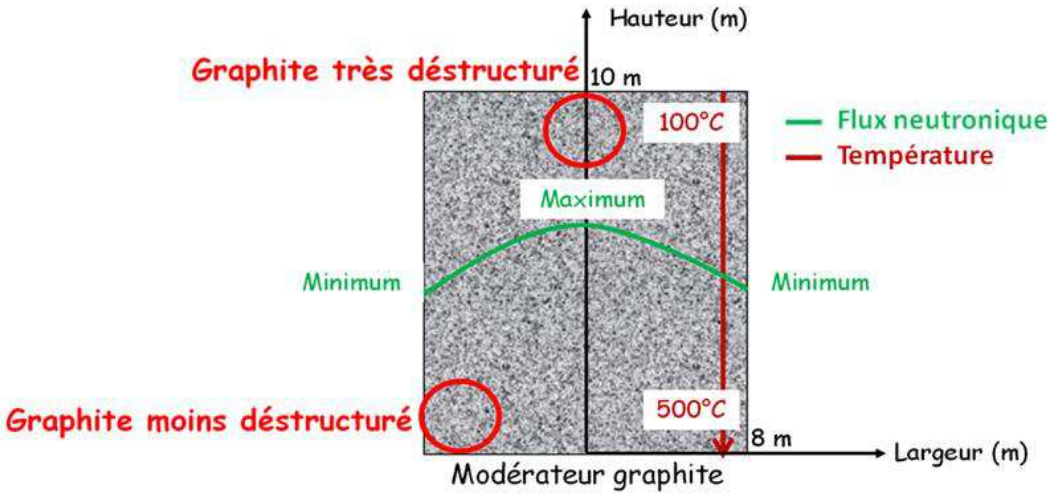


Figure 3-9: Coupe verticale d'un empilement de graphite illustrant l'évolution de l'état de structure du graphite en fonction du flux neutronique et du gradient de température *[C-E.Vaudey, 2010]*

Dans les conditions de fonctionnement du réacteur, le graphite est plus déstructuré dans les parties froides de l'empilement fortement irradiées que dans les parties chaudes faiblement irradiées.

Ainsi, pour étudier l'influence de l'état de structure sur le comportement du ^{13}C, deux groupes d'échantillons ont été implantés. Les paramètres d'implantation communs aux deux groupes sont la fluence et l'énergie d'implantation. **Une fluence de $6x10^{16}$ at/cm²** a été choisie de façon à implanter au maximum du profil (R_p) environ 5 % at. de ^{13}C. Cette forte fluence, qui introduit au maximum du profil des défauts (R_D) environ 7,4 déplacements par atome (dpa), est nécessaire pour pouvoir distinguer lors des analyses ultérieures, le ^{13}C implanté du ^{13}C constitutif de la matrice. Il est à noter que le nombre de dpa dû à l'implantation est du même ordre de grandeur que les 2,6 dpa moyens atteints dans le graphite irradié en réacteur. **Une énergie d'implantation de 150 keV** a été choisie de façon à ce que le R_p soit situé à environ 300 nm de la surface. A cette distance, nous conservons une bonne résolution en profondeur lors des analyses profilométriques.

La Figure 3-10 présente le profil théorique d'implantation du ^{13}C et le profil des déplacements par atome, simulés par SRIM-2010, pour une implantation à une énergie de 150 keV et une fluence de $6x10^{16}$ at/cm² dans un échantillon de graphite de densité 2,2.

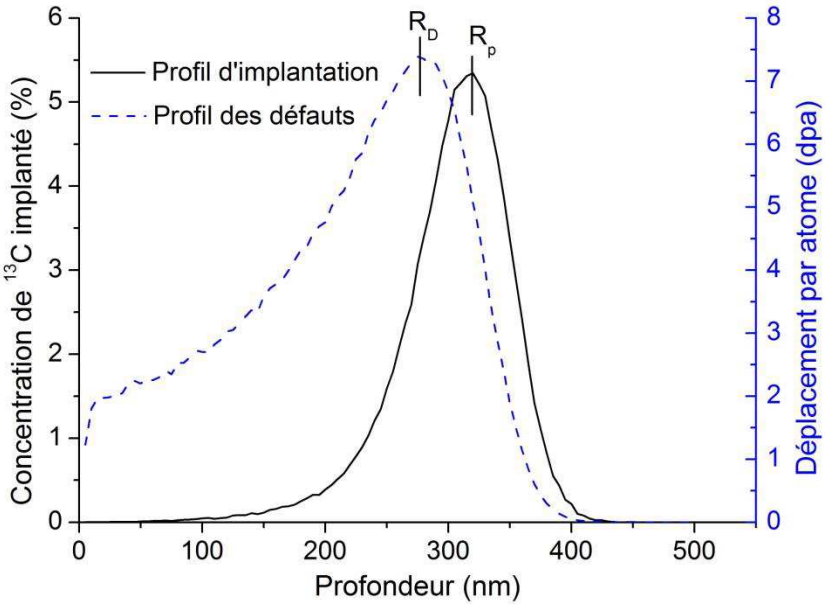


Figure 3-10: Profil d'implantation de ^{13}C et profil des déplacements par atome, simulés par SRIM-2010 pour une énergie d'implantation de 150 keV et une fluence de $6x10^{16}$ at/cm² dans un échantillon de graphite de densité 2,2.

Pour obtenir deux états de structure distincts, nous avons réalisé une partie des implantations en chauffant l'échantillon **à 600°C** afin de favoriser la mobilité des défauts engendrés par l'implantation et ainsi limiter sa déstructuration. Pour obtenir une structure très désordonnée les échantillons ont été maintenus **à 15°C** pendant toute la durée de l'implantation.

3.2.2. Implantation ionique de l'azote

Pour quantifier l'azote constitutif, nous avons implanté l'étalon ^{15}N à deux fluences : **$1x10^{14}$** et **$1x10^{15}$ at/cm²**. La quantité théorique implantée au Rp des profils est respectivement pour ces deux fluences de 95 et 940 ppm at. Les implantations ont été réalisées à température ambiante à une énergie de **170 keV** ce qui place théoriquement le Rp à 290 nm pour un graphite de densité 2,2. Le nombre de déplacements par atome théorique engendré au R_D pour ces deux fluences sont respectivement 0,02 dpa et 0,2 dpa.

Pour étudier l'effet de la fluence d'implantation sur la mobilité de l'azote, des implantations en ^{14}N ont été réalisées à température ambiante à une fluence de **$6x10^{16}$ at/cm²**. La concentration théorique de ^{14}N au maximum du profil est alors d'environ 5% at. Une énergie d'implantation de **250 keV** a été utilisée ce qui correspond théoriquement à un Rp situé à environ 400 nm de profondeur. Dans ces conditions, le nombre théorique de déplacements par atome au R_D est de 8,1 dpa.

Le Tableau 3-5 récapitule les principales données de l'implantation ionique de ^{13}C, ^{14}N et ^{15}N.

Elément	Energie d'implantation (keV)	Fluence d'implantation (at/cm²)	Rp (nm)	Concentration au Rp	déplacement par atome au R_D (dpa)
^{13}C	150	$6x10^{16}$	300	5 % at.	7,4
^{14}N	250	$6x10^{16}$	400	5 % at.	8,1
^{15}N	170	$1x10^{14}$ $1x10^{15}$	290	95 ppm at. 940 ppm at.	0,02 0,2

Tableau 3-5: Conditions d'implantation de ^{13}C, ^{14}N et ^{15}N simulées par le logiciel SRIM-2010 pour des échantillons de graphite de densité 2,2

4. Caractérisation physico-chimiques des échantillons tels qu'implantés

4.1. Profilométrie des éléments implantés

La profilométrie du ^{13}C a été réalisée à l'échelle millimétrique grâce à la réaction nucléaire résonante $^{13}C(p,g)^{14}N$ et à l'échelle micrométrique par microsonde ionique (SIMS pour *Secondary Ion Mass Spectrometry)*. En NRA, le faisceau de taille millimétrique intercepte une zone hétérogène composée de grains de coke, de liant ainsi que des porosités inter-granulaire et intra-cristallite alors que la zone analysée en SIMS est homogène, dépourvue de porosité et a été choisie de manière à se situer dans un grain dont les cristallites sont orientées dans une même direction. La comparaison des profils obtenus à ces deux échelles d'analyse pourrait alors mettre en évidence des différences de comportement de ^{13}C selon la nature de la zone analysée.
La profilométrie de ^{14}N et ^{15}N a été uniquement réalisée à l'échelle micrométrique dans des zones de même nature que celles sélectionnées pour la profilométrie de ^{13}C.

4.1.1. Analyse par réaction nucléaire (NRA)

À l'échelle millimétrique, la profilométrie de ^{13}C est réalisée grâce à la réaction nucléaire résonnante $^{13}C(p,\gamma)^{14}N$ dont la résonance se produit à 1748 keV avec une largeur à mi-hauteur de 75 eV et une section efficace de 360 mbarn. Lors de la réaction, des rayonnements gamma de 9,17 MeV, 6,43 MeV et 2,74 MeV sont émis avec des intensités relatives respectives de 86 %, 6 % et 9 % *[Y.Wang, 2010]*. La Figure 3-11 présente la fonction d'excitation de la réaction $^{13}C(p,\gamma)^{14}N$.

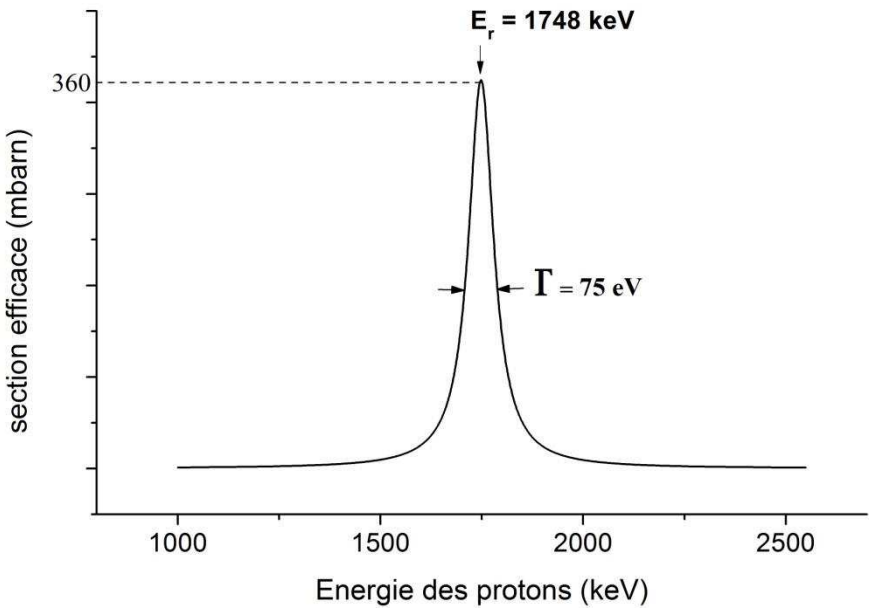


Figure 3-11: Fonction d'excitation de la réaction $^{13}C(p,\gamma)^{14}N$

Un détecteur Camberra Ge(Li) est utilisée pour la détection des rayonnements gamma. Pour fixer la géométrie de l'analyse, un dispositif a été mis en place par A. Gardon et le service mécanique de l'IPNL. Il est composé d'une bague, encerclant le porte-échantillon, qui s'emboite dans un « capot » positionné sur le détecteur. Une photographie et un schéma du dispositif sont présentés sur la Figure 3-12.

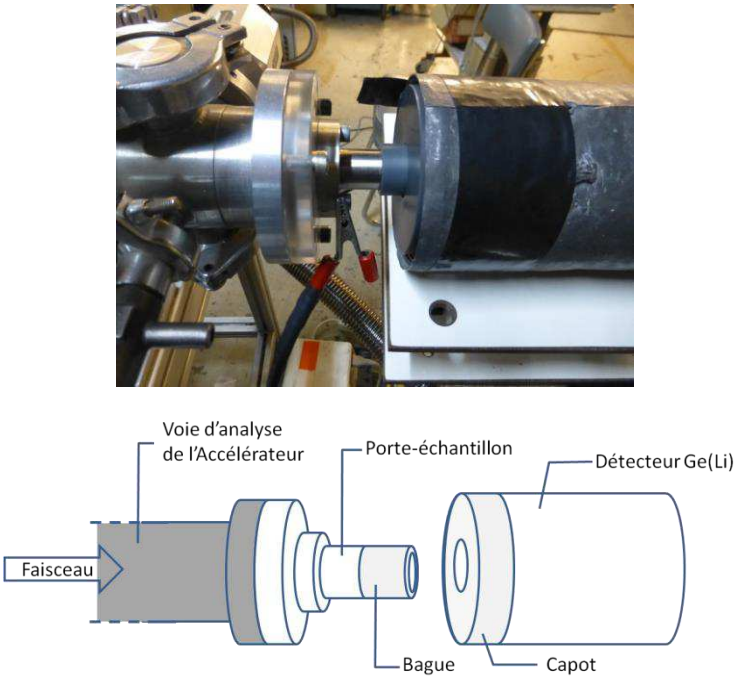


Figure 3-12: Photographie et schéma du dispositif "capot-bague" permettant de fixer la géométrie de l'analyse par réaction nucléaire

Le principe de la méthode consiste en un balayage en énergie des protons afin de déplacer la résonance en profondeur. Nous avons choisi des pas de 2 keV, correspondant à la résolution énergétique de l'accélérateur. En traçant l'évolution du nombre de gamma de 9,17 MeV émis en fonction de l'énergie des protons, nous obtenons une courbe d'excitation. A partir de cette courbe, nous avons utilisé avec l'aide de I. Vickridge, le logiciel SPACES *[I. Vickridge and G. Amsel, 1990]* pour extraire le profil de concentration de ^{13}C. Ce logiciel permet d'ajuster la courbe simulée, dont la concentration en profondeur en atomes résonnants a été définie par l'utilisateur et qui tient compte du straggling et de la largeur énergétique du faisceau, à la courbe expérimentale. L'annexe 3 présente plus en détail la mise en œuvre de la réaction $^{13}C(p,\gamma)^{14}N$ et les différentes étapes du traitements des données expérimentales par le logiciel SPACES.

La Figure 3-13 présente un ajustement, réalisé par le logiciel SPACES, d'une courbe d'excitation expérimentale obtenue grâce à la réaction $^{13}C(p,\gamma)^{14}N$ sur un échantillon implanté en ^{13}C (a) et le profil de concentration en ^{13}C déduit (b).

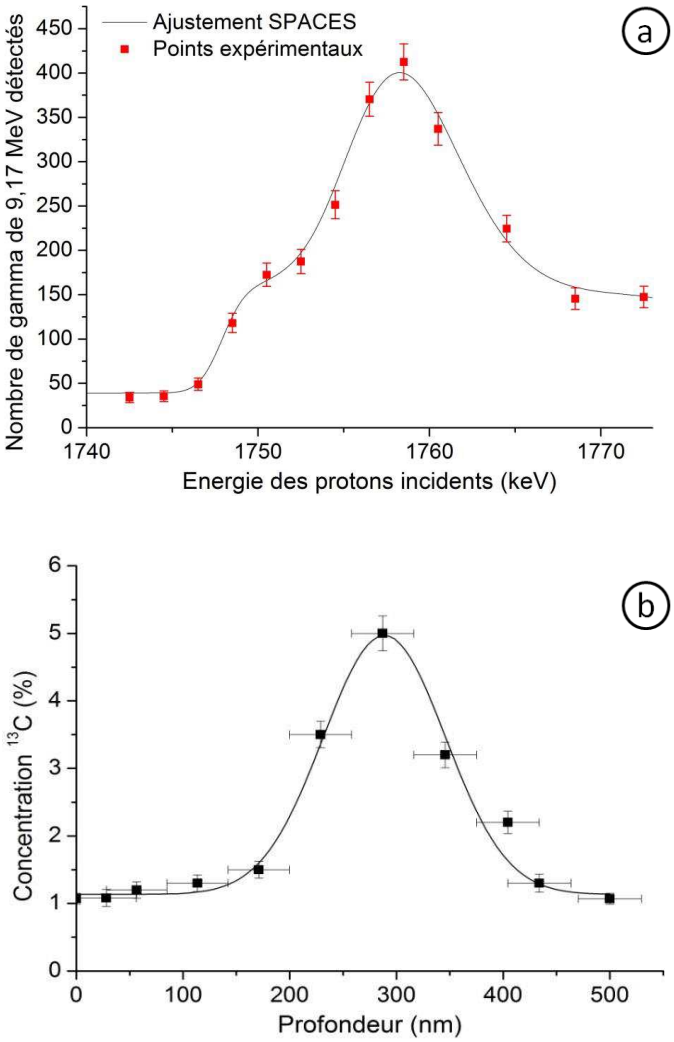


Figure 3-13: (a) Ajustement réalisé par le logiciel SPACES, d'une courbe d'excitation expérimentale obtenue grâce à la réaction $^{13}C(p,\gamma)^{14}N$ sur un échantillon implanté en ^{13}C et (b) le profil de concentration en ^{13}C déduit

En raison des temps d'analyse extrêmement longs (la durée d'acquisition d'une courbe d'excitation constituée de quinze points est d'environ 8h à raison de 30 minutes par énergie incidente) et de la résolution de la technique qui est d'environ 100 nm, la NRA n'a été mise en œuvre que pour l'étude du comportement thermique de ^{13}C. Nous avons ensuite privilégié l'analyse SIMS qui permettait d'acquérir un profil de concentration en 10 min avec une meilleure résolution.

4.1.2. Analyse par microsonde ionique (SIMS ou ToF-SIMS)

Les analyses par microsonde ionique ont été réalisées à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris à Fontainebleau en collaboration avec L. Raimbault et à « Science et Surface » à Ecully avec J. Brissot et J. Amalric. Les outils utilisés sont respectivement un spectromètre de masse IMS 6f de marque CAMECA, et un spectromètre de masse à temps de vol ToF-SIMS V de chez IONTOF.

La spectrométrie de masse d'ions secondaires ou SIMS est un procédé d'analyse de surface qui consiste à abraser la surface d'un échantillon avec un faisceau d'ions primaires. La matière pulvérisée sous l'impact du faisceau est en partie ionisée. Ces ions secondaires sont accélérés vers un spectromètre de masse permettant de mesurer la composition élémentaire, isotopique ou moléculaire de l'échantillon en profondeur. Contrairement au SIMS classique qui analyse uniquement des isotopes ou espèces polyatomiques de masses spécifiées par l'utilisateur, le ToF-SIMS permet d'analyser simultanément l'ensemble des isotopes ou espèces polyatomiques émis. Le choix de l'une ou l'autre technique a été guidé par la disponibilité des appareillages.

L'IMS 6f possède deux sources d'ions primaires : une source d'ions duoplasmatron qui permet la production d'ions primaires O_2^+ et O^- et une source microfaisceau qui délivre des ions primaires Cs^+ avec un courant primaire plus faible. Le carbone et l'azote ayant respectivement une électronégativité forte de 2,55 et 3,04 sur l'échelle de Pauling *[W. M. Haynes et al., 2012]*, les sources d'ions primaires positifs (O_2^+ et Cs^+) sont les plus adaptées et dans notre cas, nous utilisons les ions O_2^+.
L'analyseur magnétique de l'IMS 6f est caractérisé par une résolution de travail maximale en masse m/Δm de 6000. Pour la profilométrie de ^{13}C, une résolution en masse de 3000 a été nécessaire pour pouvoir distinguer le signal de ^{13}C de celui de ^{12}CH tandis qu'une résolution en masse de 650 a été choisie pour l'analyse de l'azote afin de s'affranchir des interférences massiques sur le signal de ^{15}N et ^{14}N.
L'abrasion des échantillons implantés en ^{13}C est réalisée sur une zone carrée de 40 µm de côté. Afin de s'affranchir d'éventuels effets de bords du cratère où l'abrasion est moins homogène, les ions secondaires sont collectés au centre de la région abrasée sur une zone de 8 µm de diamètre. Pour les échantillons implantés en azote, les cratères mesurent 50 µm de coté et la zone analysée mesure 33 µm de diamètre.

Le ToF-SIMS est quant à lui équipé de deux sources d'ions primaires O_2 et Cs et d'une source Bi pour l'analyse. L'abrasion des échantillons de graphite est réalisée avec la source O_2 sur une surface carrée de 100 µm de côté. Entre chaque cycle d'abrasion, le centre du cratère est analysé par le faisceau de Bi sur une surface de 20 x 20 µm. Seule la profilométrie du ^{13}C a été réalisée en ToF-SIMS et une résolution en masse minimale de 3000 a également été utilisée.

La Figure 3-14 est une image optique qui met en évidence l'aspect des cratères obtenus sur du graphite nucléaire lors d'une analyse SIMS.

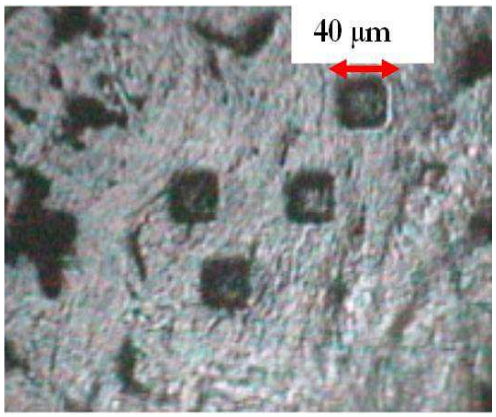


Figure 3-14: Image optique des cratères réalisés lors de l'analyse SIMS d'un échantillon de graphite nucléaire de Saint-Laurent A2

L'analyse SIMS ou ToF-SIMS fournit un chronogramme représentant l'intensité du signal de l'isotope analysé en fonction du temps d'abrasion. La Figure 3-15 présente le type de chronogramme obtenu par analyse SIMS d'un échantillon de graphite implanté en ^{13}C. Lors de ces analyses, le signal de C^- est systématiquement acquis car il s'agit de l'invariant de la matrice et il est utilisé dans certains cas pour normaliser les signaux des espèces implantées. Il est à noter que les chronogrammes obtenus par le ToF-SIMS sont plus bruités que ceux obtenus par SIMS présentés ci-dessous. Cela est dû à une moins bonne sensibilité de l'appareil dans ces conditions d'analyse.

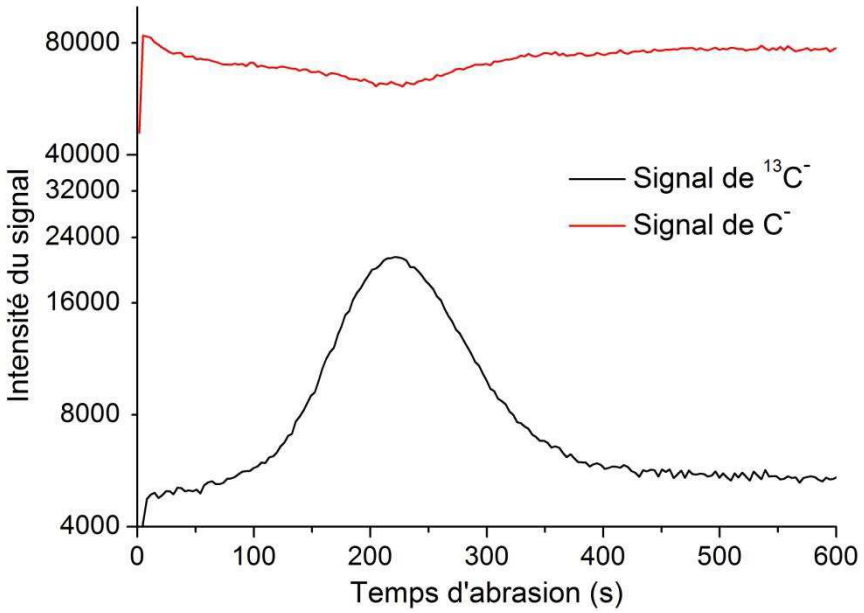


Figure 3-15: Chronogramme des signaux de C^- et de $^{13}C^-$ obtenus par SIMS sur un échantillon de graphite de Saint-Laurent A2 implanté en ^{13}C

Le Tableau 3-6 donne pour information les conditions analytiques retenues pour la profilométrie de ^{13}C, ^{14}N et ^{15}N.

		Ions primaires	tension primaire (kV)	courant (nA)	potentiel échantillon (kV)	taille des cratères (µm)	zone analysée (µm=	Δ m/m
^{13}C	SIMS	O_2^+	17	32	(-) 4,5	40 x 40	Ø= 8	650
	ToF-SIMS	O_2^+ (abrasion) Bi+ (analyse)	2 25	20 1,5 pA	0	100 x 100	20 x 20	3 000
^{14}N et ^{15}N	SIMS	O_2^+	15	25	(+) 4,5	50 x 50	Ø=33	650

Tableau 3-6: Conditions analytiques pour la profilométrie de ^{13}C, ^{14}N et ^{15}N par microsonde ionique

La méthode employée pour le traitement des données brutes varie selon l'outil d'analyse (SIMS ou ToF-SIMS) et selon l'espèce analysée (^{13}C, ^{14}N, ^{15}N). Aussi, pour ne pas alourdir le discours, nous présentons le détail des étapes de l'analyse des chronogrammes en annexe 4 et n'abordons ici que les grandes lignes de ce traitement

- La première étape du traitement des chronogrammes est la **conversion du temps d'abrasion en profondeur**. Pour cela, nous devons calculer la vitesse moyenne d'abrasion à partir de la formule (10):

$$\boldsymbol{v_{abrasion}} = \frac{\boldsymbol{p_{moy}}}{\boldsymbol{t_{abrasion}}} \qquad (10)$$

Avec $t_{abrasion}$ le temps total de l'analyse SIMS et p_{moy} la profondeur moyenne du cratère mesurée par interférométrie optique

Chaque temps d'abrasion t_i du chronogramme est ensuite converti en une profondeur p_i par la relation (11) :

$$p_i = v_{moy} \times t_i \qquad (11)$$

Dans le cas particulier du SIMS, où les signaux des masses analysées ne sont pas acquis simultanément, une correction supplémentaire en temps, présentée en annexe, est nécessaire.

Nous précisons ici que la mesure de la profondeur des cratères nécessaire dans la relation (10) est réalisée au laboratoire de mécanique des contacts et des structures (LaMCoS) de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA-Lyon), en collaboration avec P. Sainsot, grâce à un profilomètre optique Fogale Nanotech couplé à un système de microscopie interférométrique Microsurf 3D.

- La seconde étape du traitement des chronogrammes est la **conversion intensité-concentration atomique.** Dans le cas de la profilométrie du ^{13}C, le signal provenant du ^{13}C constitutif de la matrice correspondant à la ligne de base du chronogramme, est utilisé comme étalon interne pour la conversion en concentration (cf annexe).

En l'absence d'étalon interne pour la profilométrie des isotopes de l'azote, les signaux des éléments implantés doivent être normalisés par le signal de l'invariant C^- afin de s'affranchir des variations du courant primaire d'une analyse à l'autre. La conversion intensité-concentration est ensuite réalisée en multipliant l'intensité normalisée par un facteur k calculé comme présenté dans l'annexe.

La Figure 3-16 présente un exemple de profil de concentration obtenu par analyse SIMS d'un échantillon implanté en ^{13}C.

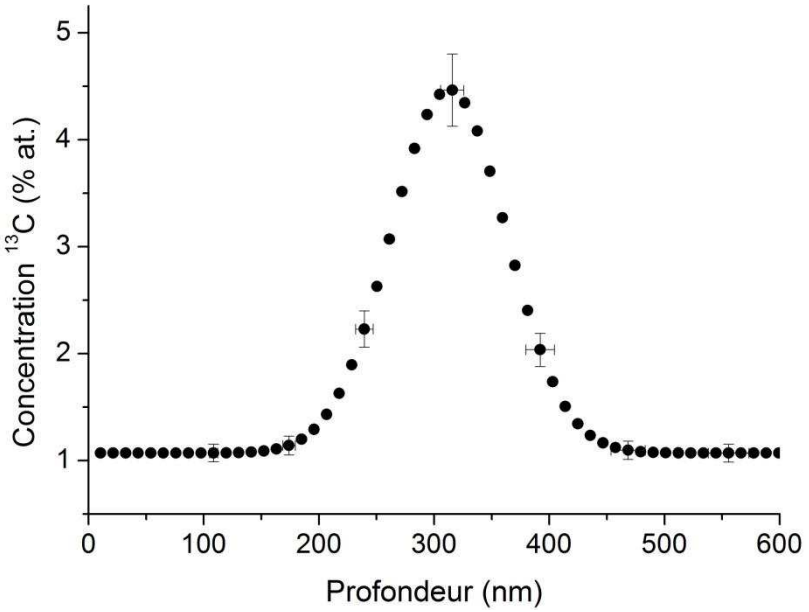


Figure 3-16: Exemple de profil de concentration obtenu par analyse SIMS d'un échantillon implanté en ^{13}C

.

4.1.3. Résultats et interprétations

- ***Profilométrie de ^{13}C***

La profilométrie du ^{13}C par réaction nucléaire nécessitant un temps d'analyse important, un seul profil de concentration a été mesuré par échantillon tel qu'implanté à 15 ou 600°C. L'analyse par microsonde ionique étant plus rapide mais beaucoup plus locale, il a été nécessaire de moyenner un grand nombre de profils pour une question de représentativité du profil moyen. Ainsi, le profil tel qu'implanté à 15°C a été obtenu en moyennant 22 profils de concentration mesurés sur 6 échantillons tandis que le profil tel qu'implanté à 600°C a été obtenu en moyennant 18 profils de concentration mesurés sur 6 échantillons. La Figure 3-17 présente les profils de concentration de ^{13}C de référence obtenus (a) par réaction nucléaire et (b) par microsonde ionique, sur des échantillons de graphite SLA2 implantés en ^{13}C. Sur la figure (b), les lignes en tiretés correspondent à l'étendue statistique de l'ensemble des profils tels qu'implantés moyennés.

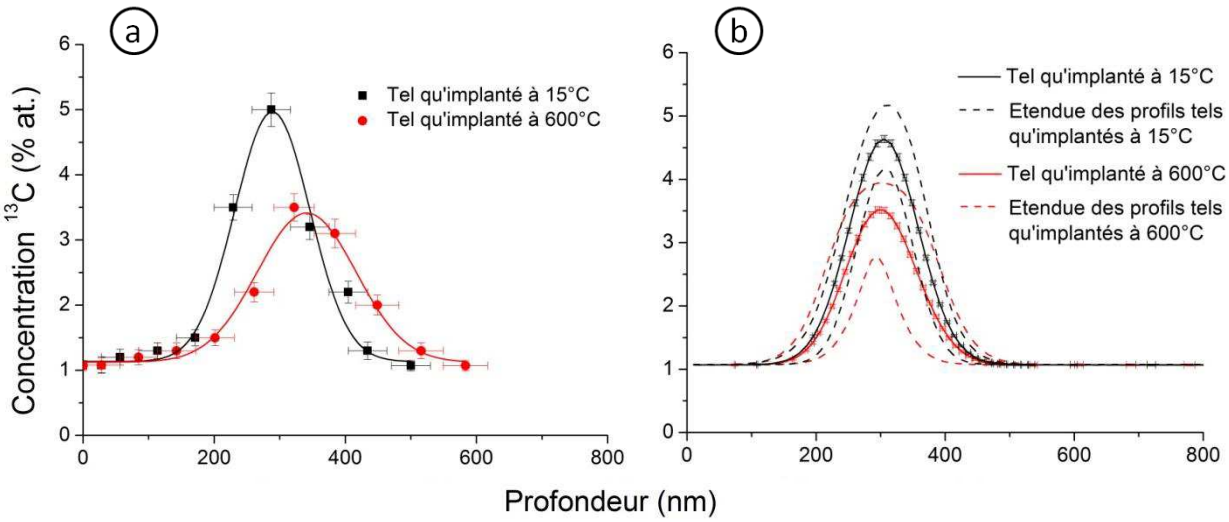


Figure 3-17: Profils de concentration de ^{13}C obtenus (a) par réaction nucléaire (b) par microsonde ionique sur des échantillons de graphite SLA2 tel qu'implantés en ^{13}C à 15°C et à 600°C. Les lignes en tiretés correspondent à l'étendue statistique de l'ensemble des profils tels qu'implantés moyennés.

Sur la figure (a), les valeurs expérimentales représentées par des symboles ont été ajustées par des gaussiennes. Les erreurs en profondeur correspondent à la demi-épaisseur des couches utilisées sur le logiciel SPACES pour simuler l'échantillon. Les erreurs sur la concentration tiennent compte de l'erreur statistique du comptage et de l'erreur sur l'abondance naturelle du ^{13}C (cf annexe 3). Sur la figure (b), par soucis de lisibilité, les nombreux points expérimentaux n'ont pas été matérialisés par des symboles. Les erreurs en profondeur correspondent à l'écart type sigma et les erreurs sur la concentration tiennent compte comme en NRA de l'erreur statistique du comptage et de l'incertitude sur l'abondance naturelle de ^{13}C.
Nous constatons ainsi que pour une implantation à 600°C les profils sont plus dispersés. D'autre part, les deux techniques d'analyse montrent que la concentration en ^{13}C au maximum du profil est différente selon la température d'implantation. Elle se situe autour de 3,5 % at. à 600°C et autour de 4,5 % at. à 15°C. Le Tableau 3-7 présente les caractéristiques des gaussiennes qui ont permis d'ajuster les profils expérimentaux présentés Figure 3-17.

	Analyse par réaction nucléaire		Analyse par microsonde ionique	
	Tel qu'implanté à 15°C	Tel qu'implanté à 600°C	Tel qu'implanté à 15°C	Tel qu'implanté à 600°C
Rp (nm)	299 ± 37	379 ± 38	305 ± 3	295 ± 4
FWHM (nm)	135 ± 66	143 ± 66	126 ± 5	129 ± 5
Aire (% at.nm)	1434 ± 358	1278 ± 265	1332 ± 37	1189 ± 34

Tableau 3-7: Caractéristiques des gaussiennes d'ajustement des profils expérimentaux de ^{13}C obtenus par réaction nucléaire et par microsonde ionique sur des échantillons tels qu'implantés en ^{13}C à 15°C et à 600°C

Conformément aux simulations SRIM et compte tenu des incertitudes de mesure, les deux techniques d'analyse confirment que le maximum des profils d'implantation se situe autour de 300 nm de profondeur. En NRA, les incertitudes sur les mesures ne permettent pas de mettre en évidence une modification de la largeur à mi-hauteur ou de l'aire du profil qui traduirait une influence de la température d'implantation. En revanche, par microsonde ionique, nous pouvons moyenner un nombre important de profils et donc obtenir une meilleure précision sur les grandeurs caractéristiques de profils de référence. Nous observons alors une diminution de 11 ± 4 % de la quantité totale de ^{13}C implanté pour l'implantation à 600°C sans modification notable de la largeur à mi-hauteur. Ainsi, l'implantation ionique en température ne modifie pas la forme du profil mais uniquement la quantité de ^{13}C implantée.

- ***Profilométrie de l'azote***

Discutons tout d'abord de la profilométrie de ^{14}N constitutif du graphite et de l'étalon ^{15}N.

La Figure 3-18 présente les douze chronogrammes obtenus par microsonde ionique sur les échantillons implantés en ^{15}N à une fluence de **a)** $1x10^{14}$ at/cm² et de **b)** $1x10^{15}$ at/cm². L'évolution des signaux de ^{12}C, ^{15}N et ^{14}N est présentée en fonction du temps d'abrasion.

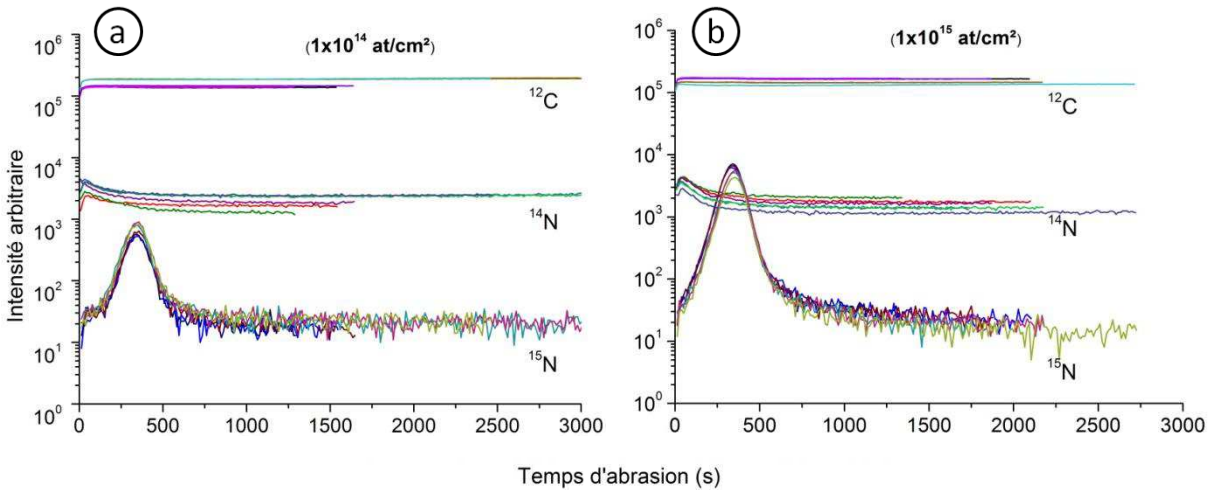


Figure 3-18: Evolution des signaux de ^{12}C, ^{14}N et ^{15}N lors de l'analyse SIMS d'échantillons de graphite SLA2 implantés en ^{15}N à une fluence de a) $1x10^{14}$ at/cm² et b) $1x10^{15}$ at/cm²

Au cours de ces analyses, l'intensité du signal de référence ^{12}C varie d'environ 30%. Cela pourrait être dû à des variations d'intensité du courant primaire d'abrasion, cependant elles ne sont que de l'ordre de 10%. L'explication la plus probable est liée aux différentes orientations cristallographiques des zones analysées qui induisent un comportement fortement anisotrope vis-à-vis d'un faisceau d'ions primaires*[L.Raimbault, 2012]*.

Concernant le signal de ^{15}N, nous retrouvons bien la forme du profil d'implantation et nous constatons que les deux fluences d'implantation donnent un signal exploitable. D'autre part, les

variations d'intensité de ^{15}N sont du même ordre de grandeur que celles de ^{12}C et peuvent être expliquées de la même façon.

Si nous nous intéressons maintenant au signal de ^{14}N (la partie croissante des signaux observée pendant les premières secondes d'abrasion n'est pas à prendre en compte car elle correspond à un artefact de mesure), nous observons tout d'abord un profil décroissant de la surface jusqu'à environ 750 secondes d'abrasion. Ce signal provient majoritairement de l'azote de l'air adsorbé sur les surfaces accessibles du graphite. La diffusion de l'azote étant limitée en profondeur, l'intensité du signal diminue au fur et à mesure de l'abrasion jusqu'à atteindre une valeur stable. Sur ce palier, le signal provient majoritairement de l'azote constitutif du graphite, c'est-à-dire de l'azote présent dans les matériaux précurseurs ou bien dans l'air emprisonné et adsorbé sur les parois des pores fermés lors de la fabrication.
Les variations d'intensité des signaux de ^{14}N sont plus importantes que celles observées pour ^{15}N et ^{12}C. Ceci peut-être dû à une différence de concentration d'azote entre les zones analysées. La Figure 3-19 présente les profils de concentration de ^{14}N mesurées dans les échantillons de graphite vierge SLA2 implanté en ^{15}N à des fluences de $1x10^{14}$ at/cm² et $1x10^{15}$ at/cm².

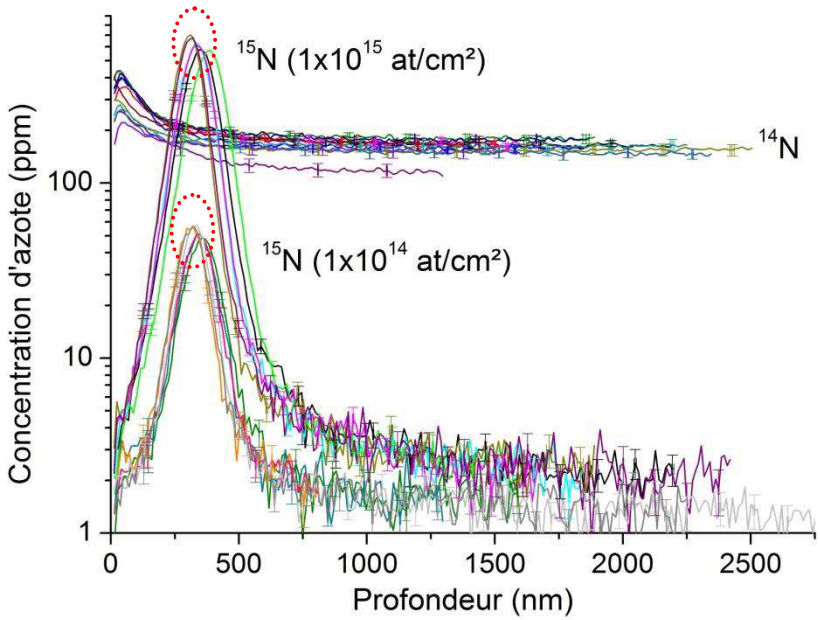


Figure 3-19: Profils de concentration en profondeur de ^{14}N mesurés dans les échantillons de graphite implantés en ^{15}N à une fluence de $1x10^{14}$ at/cm² et $1x10^{15}$ at/cm².

Au-delà de 500 nm, les douze profils de concentration de ^{14}N sont relativement proches. Ainsi, pour estimer l'ordre de grandeur de la concentration de ^{14}N dans le graphite vierge, nous avons moyenné les valeurs obtenues au-delà de 1 µm de profondeur. Elles sont comprises entre 116 ± 17 ppm at. et 180 ± 23 ppm at. La concentration moyenne est de 161 ± 6 ppm at. avec un écart-type égal à 17 ppm at.

Nous présentons maintenant le profil de concentration des échantillons tel qu'implantés en ^{14}N à une fluence de 6×10^{16} at/cm².

Le profil de concentration de ^{14}N présenté sur la Figure 3-20 est un profil moyen calculé à partir de trois profils. Par manque de temps, nous n'avons pas pu multiplier le nombre d'analyses de profils tels qu'implantés comme cela a été fait pour le ^{13}C.

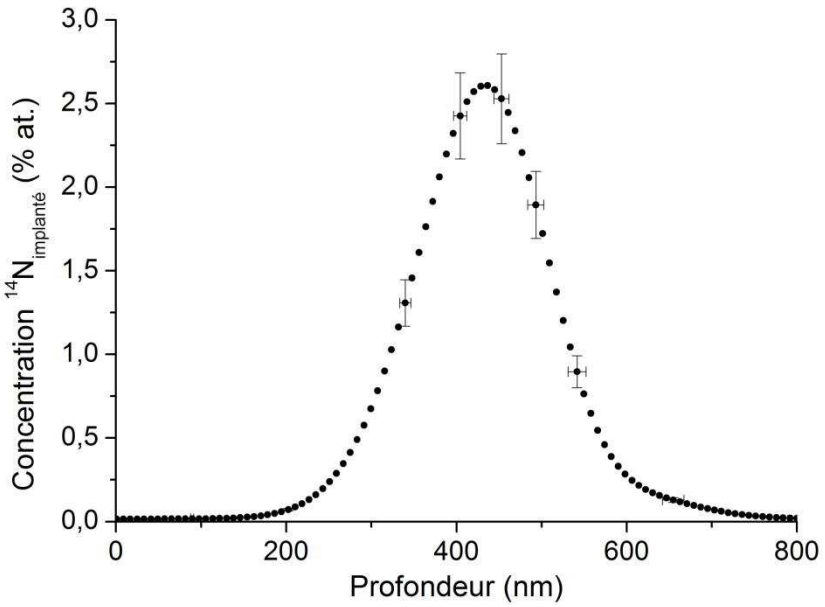


Figure 3-20: Profil moyen de concentration de ^{14}N obtenu par microsonde ionique sur un échantillon tel qu'implanté en azote à une fluence de 6 x 10^{16} at/cm²

Le Tableau 3-8 présente les caractéristiques de ce profil

	Tel qu'implanté à 15°C
Rp (nm)	437 ± 14
FWHM (nm)	181 ± 18
Aire (% at.nm)	526 ± 129

Tableau 3-8: Caractéristiques du profil de concentration tel qu'implanté en ^{14}N à une fluence de 6 x 10^{16} at/cm².

Nous remarquons que la largeur à mi-hauteur est plus importante que celle du profil de ^{13}C implanté à la même fluence, ce qui a pour conséquence de diminuer la concentration au maximum du profil environ 2,5 %.

4.2. Etat de structure des échantillons tels qu'implantés

L'effet de l'implantation ionique de ^{13}C, de ^{14}N et de ^{15}N sur l'état de la structure a été étudié par microspectroscopie Raman et par MET (uniquement pour les tels qu'implantés en ^{13}C). Les résultats sont présentés dans ce qui suit.

4.2.1. Effet de l'implantation ionique de ^{13}C sur la microstructure du graphite

Afin de caractériser l'état de structure des échantillons implantés en ^{13}C et vérifier que l'implantation en température favorise bien la restructuration partielle des échantillons, nous les avons analysé par microspectroscopie Raman et comparés à l'échantillon vierge (Figure 3-21).

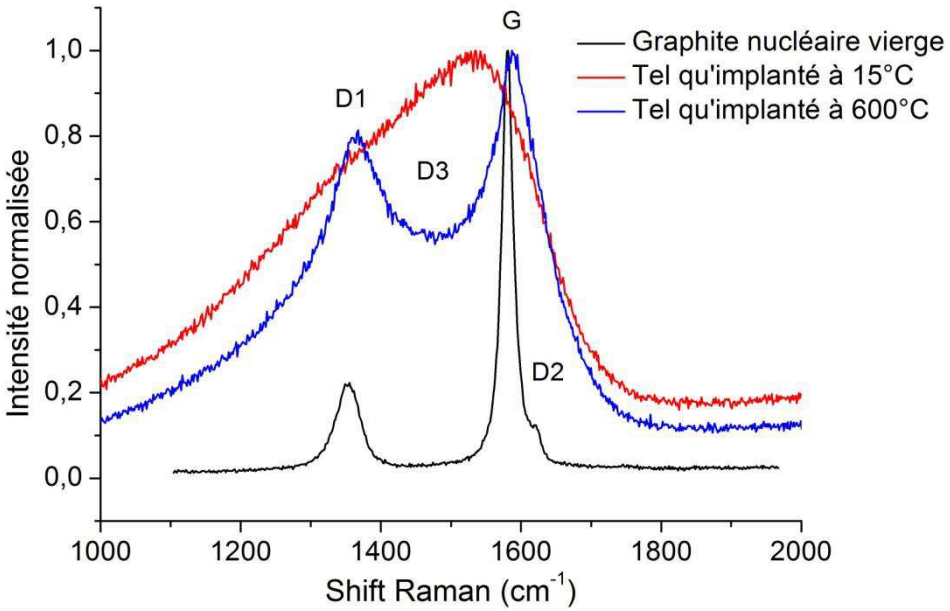


Figure 3-21: Spectres Raman des échantillons de graphite vierge, tels qu'implanté en ^{13}C à 15°C et 600°C à une fluence de $6x10^{16}$ at/cm² et une énergie de 150 keV

Les spectres des échantillons tels qu'implantés sont très différents du spectre du graphite nucléaire vierge ce qui indique que l'implantation ionique désorganise fortement la structure.

Sur le spectre de l'échantillon implanté à température ambiante (15°C), les bandes D1 et G ne se distinguent plus du fait de l'apparition d'une importante bande de défauts D3. Cette bande, corrélée à la présence d'atomes de carbone hybridés sp^3 entre les plans graphènes, révèle la forte déstructuration de l'échantillon implanté *[A. Sadezky et al., 2005]*. La dissymétrie du spectre indique néanmoins la présence d'une bande D1 et donc la persistance de cycles aromatiques dans un échantillon dont la structure tend vers celle d'un matériau carboné amorphe *[M.R.Ammar]*. Par la suite, nous continuerons d'appeler ces échantillons « graphite » bien que ce terme ne soit plus correct au sens strict.

Sur le spectre Raman de l'échantillon implanté à 600°C, la contribution de la bande D3 diminue. Toutefois, la présence d'un fond élevé signifie que l'échantillon est encore très déstructuré.

L'émergence dans ce fond des bandes D1 et G peu larges, peut être interprété comme la possible présence de zones ou de clusters localement ordonnés *[M.R.Ammar]*.

La Figure 3-22 *[M.R.Ammar and J-N.Rouzaud, 2010]* présente les spectres Raman mesurés sur un graphite nucléaire vierge et sur un graphite irradié, prélevé au cœur de l'empilement du réacteur UNGG G2.

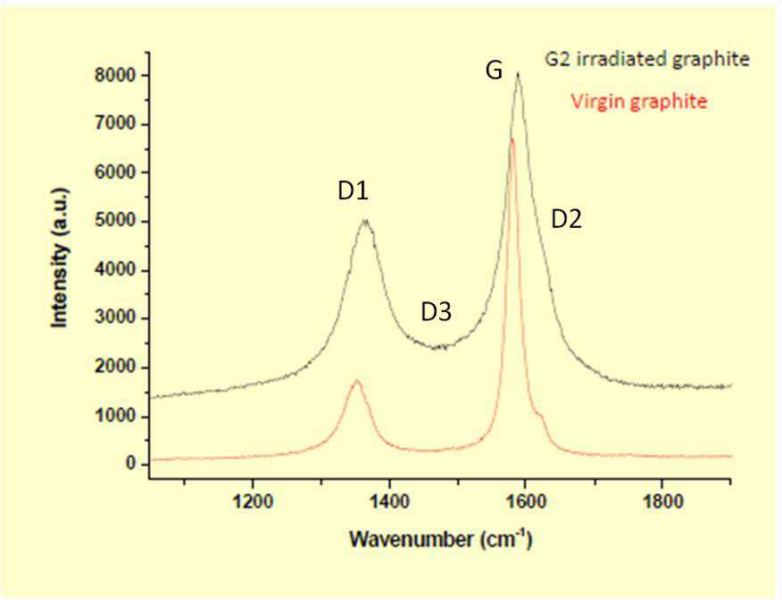


Figure 3-22 : Spectres Raman de graphites nucléaires vierge et irradié au cœur du réacteur G2 *[M.R.Ammar and J-N.Rouzaud, 2010]*

Si nous comparons le spectre Raman obtenu sur l'échantillon tel qu'implanté en ^{13}C à 600°C au spectre Raman obtenu sur du graphite irradié en réacteur, nous constatons que le chauffage pendant l'implantation permet bien d'atteindre un état de structure plus proche d'un graphite irradié.

Nous avons essayé d'estimer la taille des cristallites après implantation ionique de ^{13}C à 15°C et 600°C. La forte déstructuration des échantillons ne permet pas d'utiliser la relation de Tuinstra-koenig et rend difficile une déconvolution pertinente des spectres Raman pour appliquer la méthode de M.R. Ammar et al. Néanmoins, nous constatons sur la Figure 3-21 que pour les deux températures d'implantation le rapport d'intensité des bandes D1 et G et la largeur à mi-hauteur de la bande G augmentent par rapport au spectre du graphite vierge. Cela signifie donc que l'implantation ionique diminue la taille des cristallites. Cependant, l'évolution du spectre de l'implanté à 600°C, montre que l'énergie thermique apportée pendant l'implantation tend bien à guérir partiellement les défauts au fur et à mesure de leur formation. Par ailleurs, les analyses DRX n'ont pas donné de résultats concluants dans la mesure où la zone déstructurée par l'implantation ne représente que 10 % de la profondeur totale sondée par les rayons X.

Enfin, nous avons réalisé des analyses par Microscopie Electronique à Transmission (MET) à l'Université Pierre et Marie Curie sur un appareil JEOL JEM 2011 avec l'aide de J-N. Rouzaud et N.Bérerd du groupe ACE de l'IPNL. Ces analyses ont été réalisées sur des lames minces préparées par Sonde Ionique Focalisée (FIB) par D. Troadec de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie de l'Université de Lille.

La Figure 3-23 présente trois clichés MET obtenus sur les échantillons de graphite tels qu'implantés en ^{13}C. Les clichés ont été réalisés (a) dans une zone non implantée de l'échantillon, (b) dans la zone implantée à 15°C et (c) dans la zone implantée à 600°C.

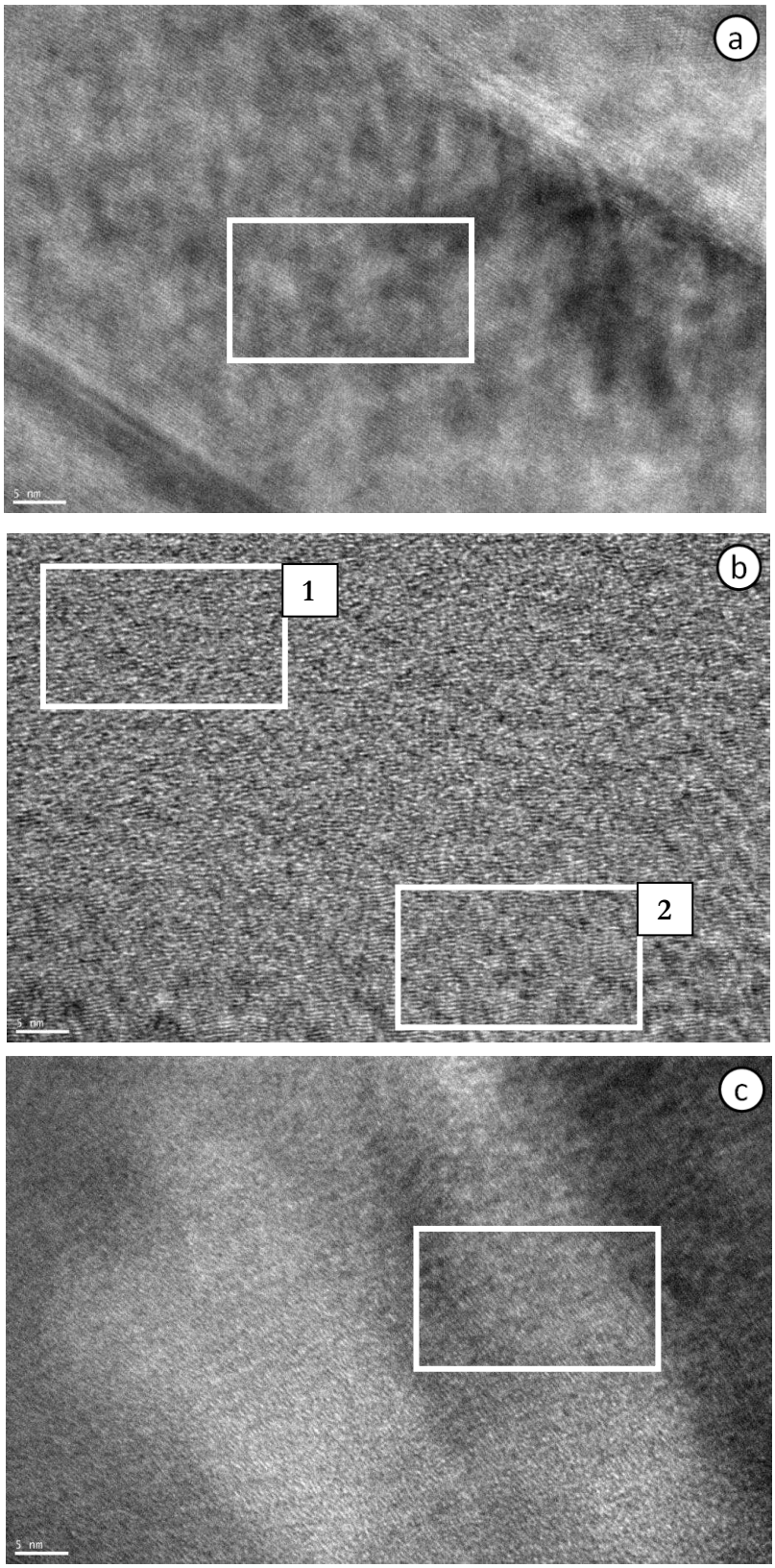


Figure 3-23 : clichés MET réalisés sur du graphite (a) dans une zone non implantée, (b) dans une zone implantée à 15°C et (c) dans une zone implantée à 600°C. Les cadres blancs servent à guider l'œil. Sur le cliché (b) les zones 1 et 2 montrent respectivement une zone très déstructurée et une zone moins déstructurée.

Sur le cliché (a), nous observons dans une zone non déstructurée par l'implantation une alternance de franges claires et sombres qui correspondent à la superposition des plans graphènes. Ces derniers sont bien parallèles et continus sur une grande distance qui correspond au domaine de cohérence. A partir de ce cliché, nous avons estimé la taille des cristallites à $L_A > 50$ nm et $L_C > 30$ nm.

Sur le cliché (b), nous observons un dégradé de déstructuration qui correspond au profil des défauts créés par l'implantation. La zone 1, très déstructurée par l'implantation, montre des fragments de plans graphènes très courts ayant tendance à s'orienter aléatoirement ($L_A < 2$ nm et $L_C < 1$ nm). Dans la zone 2, moins déstructurée par l'implantation, les plans graphènes sont ondulés ($L_A \sim 2$ nm et $L_C \sim 2$-3 nm) mais sont globalement orientés dans la même direction. On dit dans ce cas que le graphite conserve une structure lamellaire.

Sur le cliché (c), nous observons au milieu de la zone implantée que les plans graphènes conservent une structure lamellaire avec des plans graphènes ondulés ($L_A \sim 1$-2 nm et $L_C > 5$ nm).

Finalement, ces clichés MET montrent que l'implantation en température favorise bien la mobilité des défauts et permet de conserver une structure lamellaire contrairement à l'implantation à 15°C qui morcelle fortement les plans graphènes.

4.2.2. Effet de l'implantation ionique de ^{14}N et ^{15}N sur la microstructure du graphite

La Figure 3-24 présente le spectre Raman des échantillons implantés en azote respectivement aux fluences de 6×10^{16} at/cm² et 1×10^{15} at/cm². Les échantillons implantés à une fluence de 1×10^{14} at/cm² n'ont pas pu être analysés.

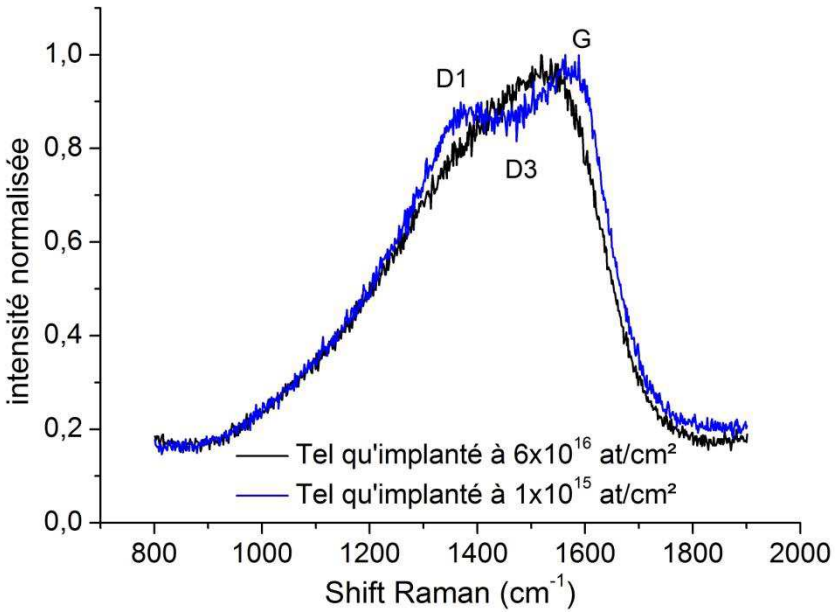


Figure 3-24: Spectres Raman des échantillons tels qu'implantés en azote respectivement aux fluences de 1×10^{15} et 6×10^{16} at/cm².

La Figure 3-24 montre que l'implantation ionique en azote à une fluence de 6 x 10^{16} at/cm² déstructure très fortement le graphite tout comme l'implantation en ^{13}C à cette même fluence alors qu'une plus faible fluence d'implantation limite la déstructuration de l'échantillon (bande D3 moins intense). Néanmoins à 1 x 10^{15} at/cm², les échantillons sont tout de même assez largement déstructurés.

5. Conclusion

Nous avons montré que le graphite de rondin utilisé dans cette étude possède une microstructure proche de celle du graphite d'empilement SLA2 avec toutefois une porosité ouverte supérieure d'environ 6 %. Sur les échantillons vierges, la taille des cristallites a été estimée à quelques dizaines de nanomètres selon les axes cristallographiques a et c. L'implantation ionique de ^{13}C permet de simuler le ^{14}C. Nous avons montré que l'implantation en température limite la déstructuration de l'échantillon et permet de s'approcher de l'état de structure d'un graphite irradié en réacteur. D'autre part, grâce à l'implantation ionique de ^{15}N nous avons pu estimer la concentration de ^{14}N à 161 ± 5 ppm at. dans le rondin SLA2.

Chapitre 4:
Etude de la mobilité de ^{14}C et de l'un de ses précurseurs ^{14}N sous l'effet de la température et de l'irradiation

Table des matières

Pour obtenir des données sur la localisation et la spéciation du ^{14}C dans le graphite nucléaire en fin d'exploitation du réacteur, nous avons étudié les effets de la température, de l'irradiation et de la corrosion radiolytique sur la mobilité de ^{13}C et de ^{14}N implantés. Les comportements de ces deux éléments seront traités dans deux parties distinctes de ce chapitre. Ces parties sont structurées de la même manière : nous présentons successivement le rôle de la température, de l'irradiation et de la corrosion radiolytique.

L'effet de la température a été mis en évidence en réalisant des traitements thermiques sous atmosphère inerte compris entre 500°C et 1600°C. La radiolyse du gaz caloporteur, majoritairement induite en réacteur par l'irradiation gamma, a été étudiée en laboratoire en irradiant un mélange gazeux représentatif du caloporteur du réacteur SLA2 avec un faisceau d'hélium. L'influence de la corrosion radiolytique a ensuite été étudiée en plaçant les échantillons implantés au contact du gaz radiolysé. Différentes configurations, que nous détaillons par la suite, nous ont permis d'étudier les effets couplés de la corrosion radiolytique à l'interface graphite/gaz et l'irradiation simultanée des échantillons. Enfin, l'influence du pouvoir d'arrêt électronique sur la mobilité des espèces implantées a été étudiée en utilisant des faisceaux d'hélium et d'argon dans un domaine de pouvoir d'arrêt électronique variant de 0,4 keV/nm à 3 keV/nm. Pour la majorité des expériences, nous avons essayé d'évaluer l'influence de l'état initial de la structure du graphite.

Partie 1: Etude de la mobilité de ^{13}C dans le graphite nucléaire - Rôle de la microstructure

1. Rôle de la température

Après avoir précisé les conditions expérimentales de cette étude, nous présentons les résultats obtenus lors des analyses profilométriques du ^{13}C à l'échelle millimétrique et micrométrique. Nous discutons ensuite comment l'évolution des profils peut être corrélée à la microstructure du graphite qui a été suivie par microspectroscopie Raman et par microscopie électronique à balayage (MEB).

1.1. Choix des conditions expérimentales de recuit

Nous avons vu dans le chapitre 2 que le coefficient de diffusion thermique apparent du ^{14}C dans le graphite était très faible et compris entre $1x10^{-17}$ et $1x10^{-19}$ m²/s à 1900°C *[M.A.Kanter, 1957; R. S. Sach and W. J. Williams, 1974]*. En conséquence, en réacteur, le ^{14}C est très peu mobile dans le graphite sous l'effet de la température qui est au maximum de 500°C. Ainsi, pour valider que le ^{13}C implanté se comporte en température de façon analogue au ^{14}C, nous avons effectué des traitements thermiques soit à 500°C, soit à 1300°C, soit à 1600°C. L'élévation de la température de recuit est destinée à accélérer le processus de migration afin de le rendre observable. Pour réaliser le traitement thermique à 500°C, les échantillons de graphite sont placés sous vide secondaire dans un tube de silice chauffé par un four tubulaire.
Pour le traitement à 1300°C, les échantillons sont placés dans un tube en alumine. L'utilisation d'argon hydrogéné à 2% a été nécessaire pour maintenir une atmosphère réductrice pour le graphite et oxydante pour le tube d'alumine et ne pas oxyder les échantillons.
Le dernier traitement thermique à 1600°C a été réalisé dans un four graphite vertical. Les échantillons de graphite sont alors suspendus au centre du tube dans une nacelle grillagée en platine iridié balayée par de l'argon de qualité 5.0.

Le Tableau 4-1 récapitule les températures, les durées et les atmosphères sous lesquelles les échantillons implantés en ^{13}C ont été recuits.

Température	durée	atmosphère
500°C	3h	vide secondaire (~10^{-7} mbar)
1300°C	7h	Ar + 2 % hydrogène
1600°C	6h	Argon

Tableau 4-1: Conditions des traitements thermiques réalisés sur les échantillons implantés en ^{13}C

L'influence de l'état initial de la structure du graphite sur la migration du ^{13}C implanté a été étudiée en réalisant des recuits d'échantillons très déstructurés (implantés à 15°C) et partiellement restructurés (implantés à 600°C).

1.2. Influence de l'état de structure initial du graphite

A l'issue des traitements thermiques à 500°C, 1300°C et 1600°C, les profils de concentration de ^{13}C ont été mesurés à l'échelle millimétrique par réaction nucléaire résonante (NRA) et à l'échelle micrométrique par microsonde ionique (SIMS ou ToF-SIMS). L'évolution de ces profils est discutée comme expliqué dans l'annexe 5.

- ***Echantillons très déstructurés***

Nous présentons tout d'abord les résultats des analyses NRA. La Figure 4-1 présente les profils de concentration de ^{13}C obtenus par ajustement des points expérimentaux en utilisant le logiciel SPACES (annexe 3). Les profils de concentration des échantillons traités thermiquement sont comparés au profil de référence tel qu'implanté.

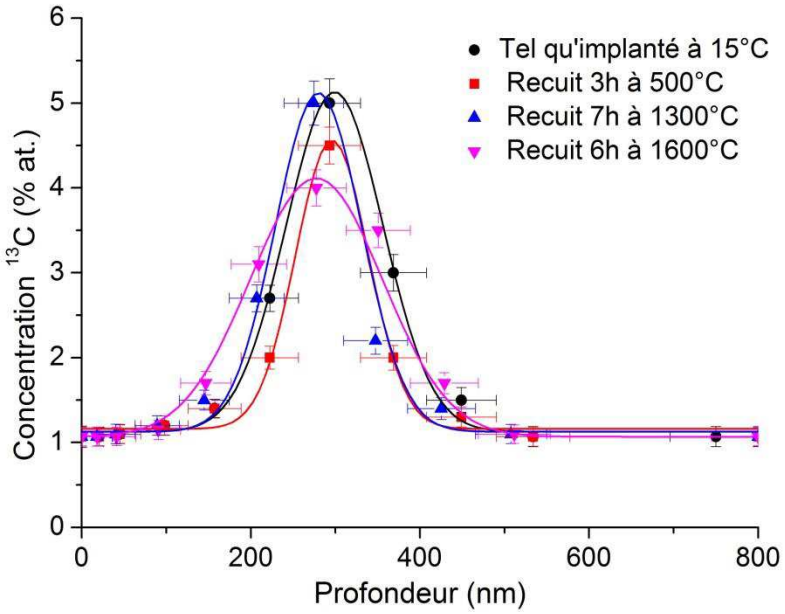


Figure 4-1: Profils de concentration de ^{13}C obtenus par NRA sur des échantillons implantés à 15°C et recuits ensuite en atmosphère inerte à 500°C, 1300°C ou bien 1600°C.

Ces profils ont été ajustés par des gaussiennes dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 4-2. Les incertitudes associées ont été calculées comme expliquées dans l'annexe 3.

	Tel qu'implanté RT	500°C - 3h	1300°C - 7h	1600°C - 6h
Rp (nm)	299 ± 37	296 ± 37	280 ± 35	289 ± 35
FWHM (nm)	135 ± 66	125 ± 63	120 ± 60	185 ± 50
Aire (% at.nm)	1434 ± 358	1316 ± 286	1356 ± 318	1445 ± 271

Tableau 4-2: Caractéristiques des gaussiennes ajustant les profils de concentration de ^{13}C implanté à 15°C mesurés à l'issue des traitements thermiques par réaction nucléaire résonnante

La Figure 4-1 et les données du Tableau 4-2 montrent que les traitements thermiques à 500°C et à 1300°C n'ont pas d'effet sur la distribution en profondeur du ^{13}C compte tenu des incertitudes de mesure. En revanche, lors du traitement thermique à 1600°C, il se produit un élargissement de la largeur à mi-hauteur du profil qui traduit une diffusion apparente du ^{13}C. Une diminution de 1 ± 0,4 % at. de la quantité de ^{13}C au maximum du profil est également observée.
Il est possible d'estimer l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion apparent à partir de la relation (1) dans laquelle $FWHM_{TQI}$ et $FWHM_{recuit}$ exprimés en mètre, correspondent respectivement à la largeur à mi hauteur du profil avant et après recuit, et t, exprimé en seconde, correspond au temps de recuit (annexe 5).

$$D = \frac{FWHM_{recuit}^2 - FWHM_{TQI}^2}{2 \times t} \qquad (1)$$

On trouve finalement pour le recuit à 1600°C, avec les valeurs mentionnées dans le Tableau 4-2, un coefficient de diffusion de l'ordre de ***10^{-19} m²/s***. Il est à noter que la valeur de l'élargissement du profil après recuit est de l'ordre de grandeur de la résolution de la méthode qui est d'environ 80 nm. De ce fait, le coefficient de diffusion calculé correspond à une valeur minimale mesurable.

Ces données ont été complétées par des analyses par microsonde ionique.
La Figure 4-2 présente les profils moyens de concentration de ^{13}C obtenus par microsonde ionique sur les échantillons traités thermiquement à 500°C et 1300°C. Les profils après recuit, qui sont une moyenne de trois profils obtenus dans des zones homogènes de l'échantillon, non poreuses et dans lesquelles les cristallites sont préférentiellement orientées dans la même direction, sont comparés au profil tel qu'implanté.

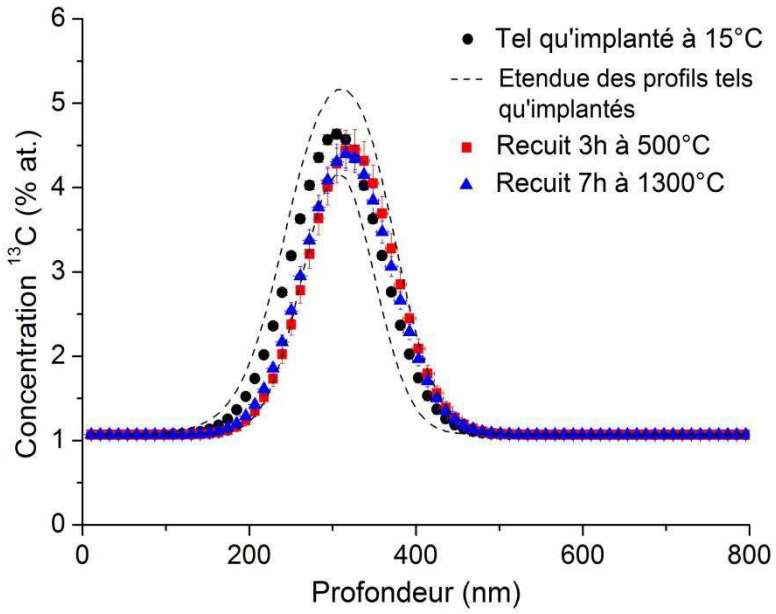


Figure 4-2: Profils moyens de concentration de ^{13}C (implanté à 15°C) mesurés par microsonde ionique sur des échantillons traités thermiquement en atmosphère inerte à 500°C ou 1 300°C respectivement pendant 3 et 7h

Le Tableau 4-3 présente les caractéristiques des profils gaussiens présentés sur la figure ci-dessus.

	Tel qu'implanté à 15°C	500°C - 3h	1300°C - 7h
Rp (nm)	305 ± 3	327 ± 6	316 ± 6
FWHM (nm)	126 ± 6	123 ± 13	123 ± 13
Aire (% at.nm)	1332 ± 37	1295 ± 113	1291 ± 88

Tableau 4-3: Caractéristiques des profils de concentration moyens de ^{13}C (implantés à 15°C) mesurés par microsonde ionique à l'issue des traitements thermiques à 500°C ou 1300°C respectivement pendant 3 et 7h

La Figure 4-2 montre que les profils de concentration des échantillons traités thermiquement se trouvent dans l'étendue des profils tels qu'implantés (cf chapitre 3 – 4.1.3) délimitée par les lignes en tiretés. Cela signifie que le ^{13}C n'a pas été transporté vers la surface dans la gamme de température 500-1300°C. De plus, dans la limite de la précision de la mesure, aucun élargissement de la largeur à mi-hauteur (FWHM) ou de diminution de l'aire du profil n'ont été mis en évidence. Ces résultats confirment donc les résultats précédents obtenus par NRA, à savoir que le ^{13}C ne migre pas en dessous de 1300°C jusqu'à 7h de recuit et ce pour un graphite initialement fortement déstructuré.

Pour le traitement thermique à 1600°C, nous avons voulu vérifier si la diffusion du ^{13}C, mise en évidence par les analyses NRA, avait lieu dans les grains et si l'orientation préférentielle des plans graphènes avait une influence sur la diffusion. Pour cela, les analyses ont été réalisées dans des

domaines cohérents (sélectionnés par microscopie optique en lumière polarisée-analysée) dans lesquels les cristallites sont préférentiellement orientées parallèlement ou bien perpendiculairement par rapport à la surface de l'échantillon.
La Figure 4-3 présente les profils de ^{13}C mesurés par microsonde ionique sur l'échantillon recuit 6h à 1600°C. Sur la figure (a) les profils ont été obtenus dans des domaines cohérents où les cristallites étaient préférentiellement orientées parallèlement à la surface de l'échantillon tandis que sur la figure (b), les cristallites étaient préférentiellement orientées perpendiculairement à cette surface. Les profils étant dispersés en profondeur, nous ne les avons pas moyennés.

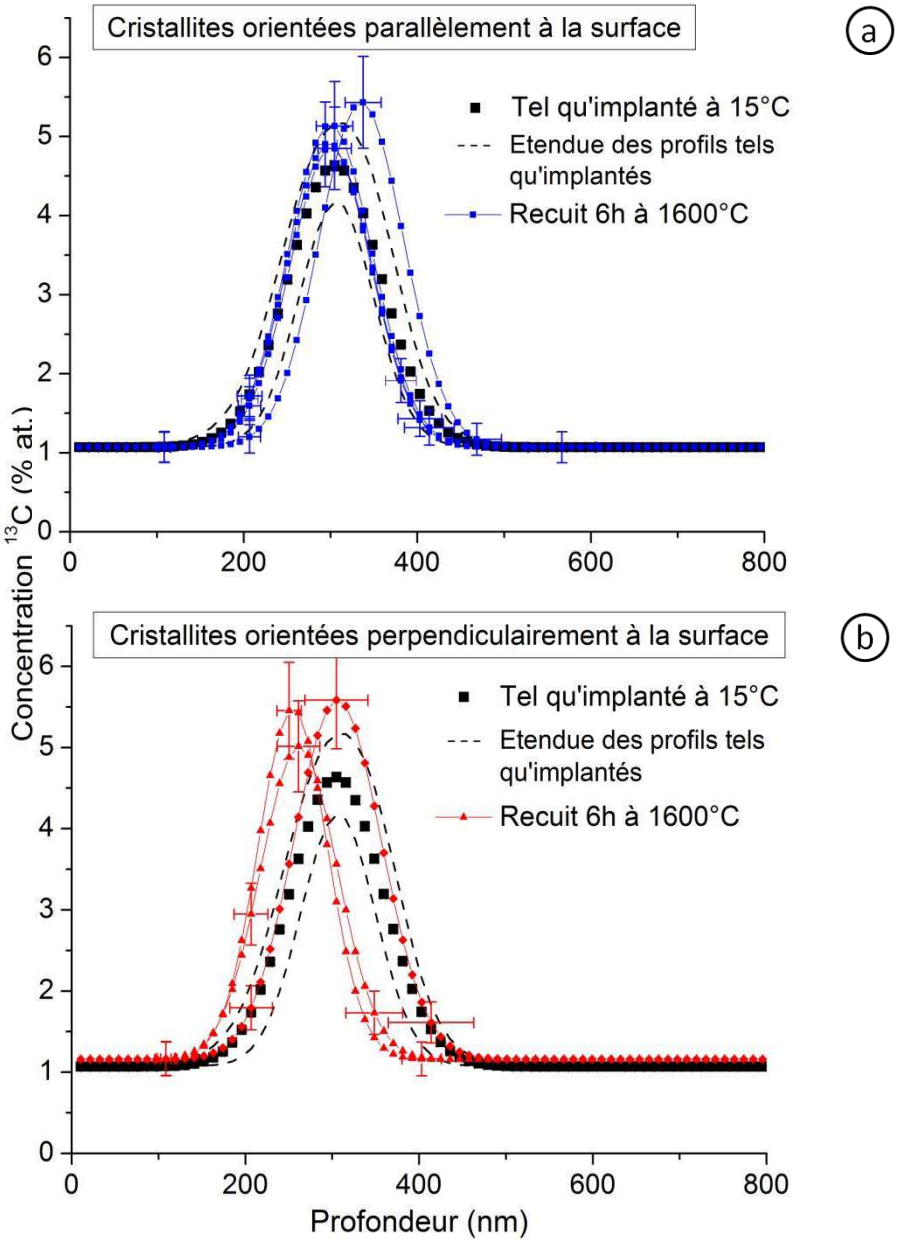


Figure 4-3: Profils de concentration de ^{13}C (implanté à 15°C) mesurés par microsonde ionique après un traitement thermique de 6h à 1600°C dans des domaines cohérents composés de cristallites préférentiellement orientées (a) parallèlement et (b) perpendiculairement par rapport à la surface de l'échantillon

La Figure 4-3 (a) montre que l'ensemble des profils se trouve dans l'étendue des profils tels qu'implantés en tiretés. Cela signifie donc que pour cette orientation des cristallites, aucun transport du ^{13}C ne se produit en direction de la surface. De plus, aucun élargissement de la largeur à mi-hauteur ni de diminution de l'aire n'ont été mis en évidence. Cela signifie donc que ^{13}C n'a pas migré.
Sur la Figure 4-3 (b), nous observons un léger déplacement apparent moyen du ^{13}C vers la surface de 44 ± 14 nm par rapport au Rp du profil moyen tel qu'implanté. Nous avons estimé la vitesse de transport <v> à partir de la relation (2) dans laquelle ΔRp correspond au déplacement apparent de ^{13}C, exprimé en mètre et t le temps de recuit, exprimé en seconde:

$$< v >= \frac{\Delta R_p}{t} \qquad (2)$$

Finalement avec ΔRp égal à 44 x 10^{-9} m et t égal à 21 600 s, nous trouvons que la vitesse de transport est d'environ **2 x 10^{-12} m/s.**

Toutefois, en tenant compte de l'incertitude sur la mesure de la profondeur qui est dans ce cas d'environ 40 nm, ce déplacement n'est pas forcément significatif.

En résumé, pour les échantillons de graphite initialement très déstructurés, les analyses profilométriques réalisées à l'échelle millimétrique et micrométrique montrent que le ^{13}C ne migre pas sous l'effet de la température lorsque celle-ci est inférieure ou égale à 1300°C et pour un temps de recuit de 7h.
Au contraire à 1 600°C, les résultats obtenus aux deux échelles d'analyse sont différents. A l'échelle millimétrique une diffusion du ^{13}C a été observée et estimée de l'ordre de **10^{-19} m²/s.** Cette valeur est du même ordre de grandeur que ce qui a été mesuré par S. Sach et W.J. Williams *[R. S. Sach and W. J. Williams, 1974]* pour la diffusion du carbone dans du graphite recuit à 1900°C (cf chapitre 2, partie 3 – 2.1.2.). La diffusion de ^{13}C n'a pas été mise en évidence à l'échelle micrométrique. Cette différence pourrait s'expliquer si on considère que la diffusion du ^{13}C varie selon qu'elle se produit dans un grain de coke, dans du liant ou bien encore à proximité du réseau poreux. En effet, seule la composition de la zone analysée diffère entre les deux échelles d'analyse. A l'échelle millimétrique, le signal collecté est un signal moyen provenant simultanément des grains et du liant interceptés par le faisceau alors qu'au contraire, à l'échelle micrométrique, seuls des grains sont analysés.
En ce qui concerne le transport, une vitesse a pu être estimée autour de 2 x 10^{-12} m/s à 1600°C, sur certains profils analysés dans des domaines cohérents où les cristallites étaient préférentiellement orientées perpendiculairement à la surface. La résolution en profondeur de la technique NRA ne permettant pas de mesurer une vitesse de transport inférieure à 4 x 10^{-12} m/s, cela pourrait expliquer qu'aucun transport n'ait été mis en évidence à l'échelle millimétrique.

- ***Echantillons partiellement restructurés***

Nous présentons maintenant les résultats obtenus sur les échantillons initialement moins déstructurés. ***Tout d'abord, discutons les analyses profilométrique réalisées par NRA***.
La Figure 4-4 présente les profils de concentration de ^{13}C obtenus grâce au logiciel SPACES par ajustement des points expérimentaux des analyses NRA. Les profils obtenus après les recuits à 500°C et 1300°C sont comparés au profil tel qu'implanté.

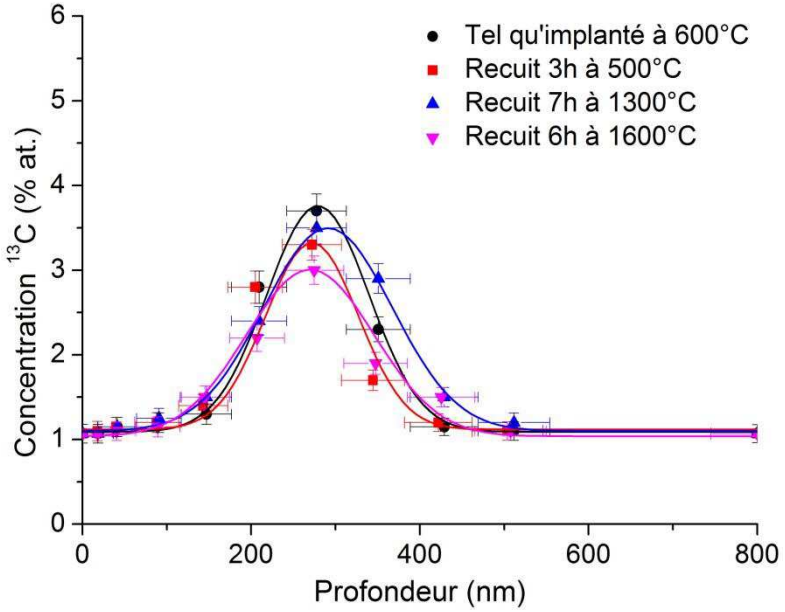


Figure 4-4: Profils de concentration de ^{13}C (implanté à 600°C) mesurés par réaction nucléaire résonnante à la suite de traitements thermiques en atmosphère inerte à 500, 1300 ou 1600°C

Le Tableau 4-4 présente les caractéristiques des gaussiennes ajustant ces profils de concentration.

	Tel qu'implanté à 600°C	500°C - 3h	1300°C - 7h	1600°C - 6h
Rp (nm)	279 ± 38	272 ± 35	291 ± 35	270 ± 35
FWHM (nm)	143 ± 66	130 ± 55	180 ± 72	179 ± 70
Aire (% at.nm)	1278 ± 265	1166 ± 223	1325 ± 266	1235 ± 224

Tableau 4-4: Caractéristiques des gaussiennes ajustant les profils de concentration de ^{13}C (implanté à 600°C) mesurés à l'issue des traitements thermiques par réaction nucléaire résonnante

En considérant l'augmentation de la largeur à mi-hauteur, il semblerait qu'une diffusion de ^{13}C puisse se produire à 1300°C et 1600°C. A partir des valeurs du Tableau 4-4, nous avons essayé d'estimer le coefficient apparent de diffusion D selon la relation (1) et trouvé pour ces deux températures une valeur environ égale à **2×10^{-19} m²/s**. Compte tenu de l'incertitude sur FWHM,

il est difficile de dire si la diffusion observée est réelle. Toutefois la diminution de la concentration au Rp de 0,7 ± 0,3 % at. à 1600°C, qui ne correspond pas à un relâchement (pas d'évolution de l'aire du profil), pourrait confirmer la diffusion. Enfin, les valeurs correspondant aux déplacements et diminutions des aires des profils ne sont pas significatives.

Présentons maintenant les analyses profilométriques réalisées à l'échelle micrométrique sur les échantillons initialement moins déstructurés.
La Figure 4-5 présente les profils de concentrations moyens obtenus pour les échantillons traités thermiquement à 500°C et 1300°C en atmosphère inerte. Ces derniers sont comparés au profil tel qu'implanté de référence.

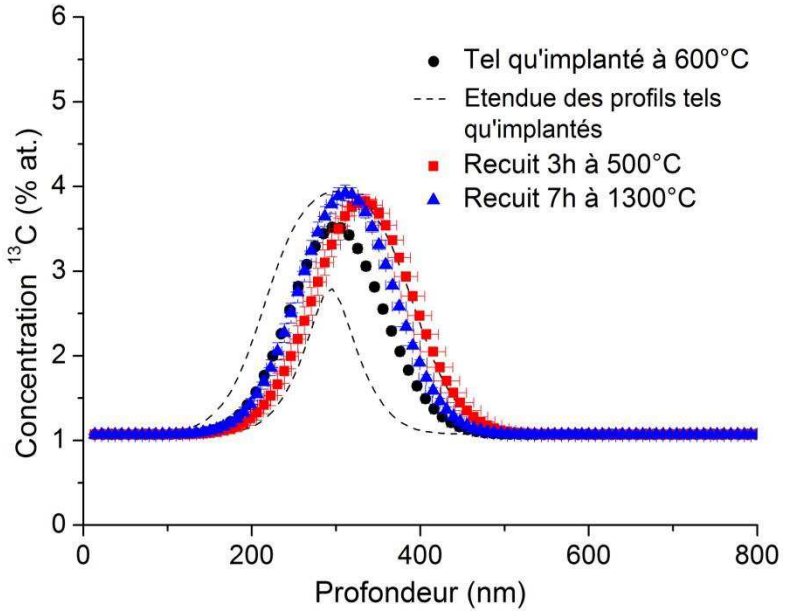


Figure 4-5: Profils moyens de concentration de ^{13}C, mesurés par microsonde ionique, sur des échantillons tels qu'implantés à 600°C puis recuits en atmosphère inerte à 500 ou 1 300°C respectivement pendant 3h et 7h.

Le Tableau 4-5 présente les caractéristiques des profils moyens présentés ci-dessus.

	Tel qu'implanté à 15°C	500°C - 3h	1300°C - 7h
Rp (nm)	295 ± 3	326 ± 6	315 ± 6
FWHM (nm)	129 ± 5	135 ± 13	132 ± 14
Aire (% at.nm)	1189 ± 34	1251 ± 109	1251 ± 73

Tableau 4-5: Caractéristiques des profils de concentration moyens de ^{13}C implantés à 600°C et mesurés à l'issue des traitements thermiques à 500°C et 1300°C par microsonde ionique

La Figure 4-5 montre que les profils moyens sont compris dans l'étendue en tiretés des profils tels qu'implantés et qu'il n'y a donc pas de déplacement mesurable du ^{13}C. Les données présentées dans le Tableau 4-5 indiquent qu'il n'y a pas non plus d'élargissement ou de diminution de l'aire du profil. En d'autres termes, cela signifie que pour des échantillons initialement moins déstructurés, l'élévation de température T n'a pas d'influence sur la migration de ^{13}C tant que T reste inférieure ou égale à 1300°C pour des temps de recuit d'au moins 7h.

La Figure 4-6 présente les profils de ^{13}C mesurés après un traitement thermique de 6h à 1600°C dans des grains où les cristallites étaient préférentiellement orientées soit (a) parallèlement soit (b) perpendiculairement par rapport à la surface de l'échantillon.

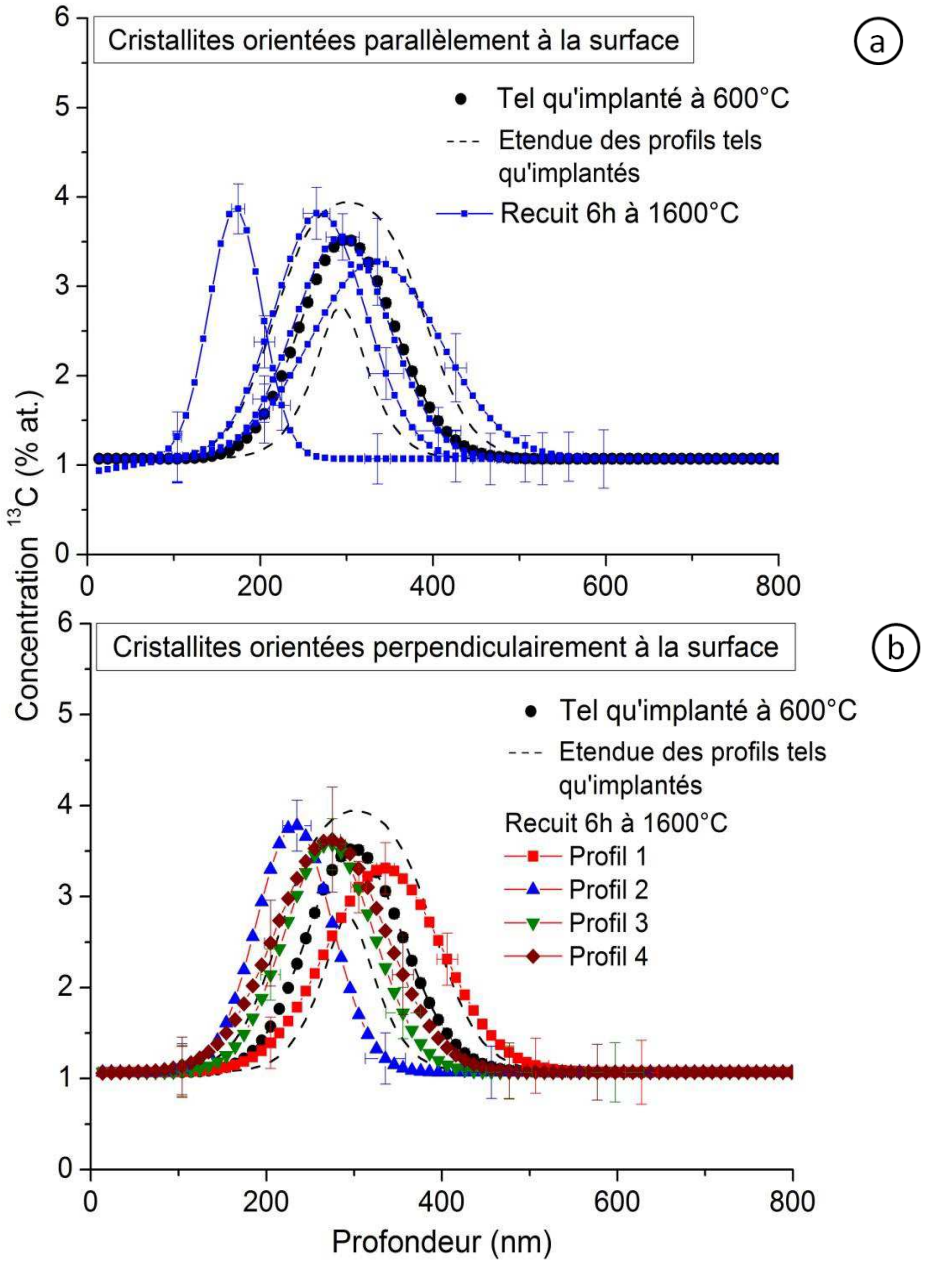


Figure 4-6: Profils de concentration de ^{13}C (implanté à 600°C) mesurés par microsonde ionique après un traitement thermique de 6h à 1600°C dans des domaines cohérents dans lesquels les cristallites sont orientées préférentiellement (a) parallèlement et (b) perpendiculaire à la surface de l'échantillon

La Figure 4-6 met tout d'abord en évidence que quelle que soit l'orientation des cristallites, les profils de concentration obtenus à l'échelle micrométrique sont très dispersés. C'est pour cela que nous ne présentons pas dans ce cas de profils moyens. Par ailleurs, entre les deux orientations, nous n'observons pas qualitativement d'évolution significative des profils.
D'un point de vue quantitatif, pour l'orientation des cristallites parallèles à la surface (Figure 4-6 (a)), le seul déplacement significatif de ^{13}C vers la surface est de 121 ± 9 nm sans élargissement du profil ni diminution de l'aire quantifiable. Un autre profil présente quant à lui une augmentation de la largeur à mi hauteur de 49 ± 16 nm sans aucune autre évolution. Enfin pour aucun profil il n'a été possible de mettre en évidence une diminution de l'aire.
A partir de ces données, le coefficient apparent de diffusion D et la vitesse de transport <v> ont été calculés respectivement à partir des relations (1) et (2) et trouvés égaux respectivement à **3×10^{-19} m²/s** et **6×10^{-12} m/s**.
Pour l'orientation perpendiculaire à la surface (Figure 4-6 (b)), un déplacement significatif de 61 ± 16 nm a été observé sur le profil 2 sans élargissement ni relâchement quantifiable. Néanmoins, il a été possible de quantifier des élargissements sur d'autres profils. Ceux là sont compris entre 18 ± 16 nm et 26 ± 9 nm. Le coefficient apparent de diffusion moyen calculé à partir de ces valeurs est de l'ordre de **1×10^{-19} m²/s.** La vitesse de transport à quant à elle été estimée à **~2×10^{-12} m/s**.

En résumé, pour les échantillons initialement moins déstructurés, nous avons montré, aux deux échelles d'analyse, que le ^{13}C ne migre pas sous l'effet de la température lorsque celle-ci est inférieure ou égale à 1 300°C et ce pour un temps de recuit d'au moins 6h.
Au contraire, à 1 600°C, les analyses profilométriques à l'échelle millimétrique indiquent qu'une diffusion de ^{13}C semble se produire (D~2×10^{-19} m²/s). A l'échelle micrométrique, quelle que soit l'orientation préférentielle des cristallites, les analyses ont mis en évidence des processus de migration, caractéristiques d'un transport (<v> ~10^{-12} m/s) ou bien d'une diffusion (D~10^{-19} m²/s). Ces résultats montrent tout d'abord que le coefficient apparent de diffusion de ^{13}C dans le graphite est du même ordre de grandeur aux deux échelles d'observation. D'autre part, aucun transport n'a pu être mis en évidence à l'échelle millimétrique car la résolution de la technique ne le permet pas comme nous l'avons vu précédemment.

En conclusion de cette étude sur le rôle de la température et en considérant l'influence de l'état initial de la microstructure du graphite, nous avons tout d'abord montré que le ^{13}C implanté ne migre pas dans le graphite en dessous de 1300°C, quel que soit l'état de la microstructure.
En chauffant le graphite à 1600°C, les mécanismes de migration sont accélérés et nous avons pu les mettre en évidence grâce aux analyses profilométriques.
A l'échelle millimétrique, la diffusion du ^{13}C n'est pas significativement influencée par l'état initial de la microstructure du graphite puisque les coefficients apparents de diffusion calculés sont du même ordre de grandeur pour les deux états de structure. Toutefois, il semblerait que le ^{13}C diffuse légèrement plus rapidement dans le graphite initialement très déstructuré (D~7×10^{-19} m²/s) que dans le graphite partiellement restructuré (D~5×10^{-19} m²/s).
A l'échelle micrométrique, les conclusions sur l'influence de l'état initial de la microstructure sur la migration de ^{13}C à 1600°C diffèrent et plus particulièrement en ce qui concerne la diffusion. En effet, alors que les analyses profilométriques réalisées sur les échantillons très déstructurés n'ont

pas permis de mettre en évidence de diffusion de ^{13}C, les analyses réalisées sur les échantillons partiellement restructurés ont permis de calculer un coefficient de diffusion apparent du ^{13}C compris entre 3 x 10^{-19} et 7 x 10^{-19} m²/s.

Pour comprendre dans quelle mesure l'état initial de la microstructure du graphite est susceptible d'influencer la migration de ^{13}C à 1 600°C, nous avons étudié l'évolution de l'état de la proche surface des échantillons par microspectroscopie Raman. Les résultats obtenus sont présentés dans la partie suivante et sont complétés ensuite par des observations MEB.

1.3. Etude de l'évolution de la structure du graphite par microspectroscopie Raman et MEB.

1.3.1. Microspectroscopie Raman

L'état de la microstructure des échantillons a été analysé à l'issue des traitements thermiques. Les spectres Raman obtenus après recuit ont été comparés aux spectres des échantillons tels qu'implantés présentés dans le chapitre 3. La Figure 4-7 (a) présente les spectres Raman mesurés sur les échantillons initialement très déstructurés (implantés à 15°C) et la Figure 4-7 (b) présente ceux obtenus sur les échantillons initialement moins déstructurés (implantés à 600°C). Nous rappelons que l'interprétation physique des bandes D1, D2, D3 et G est discutée dans le chapitre 3 (partie 4.2.1).

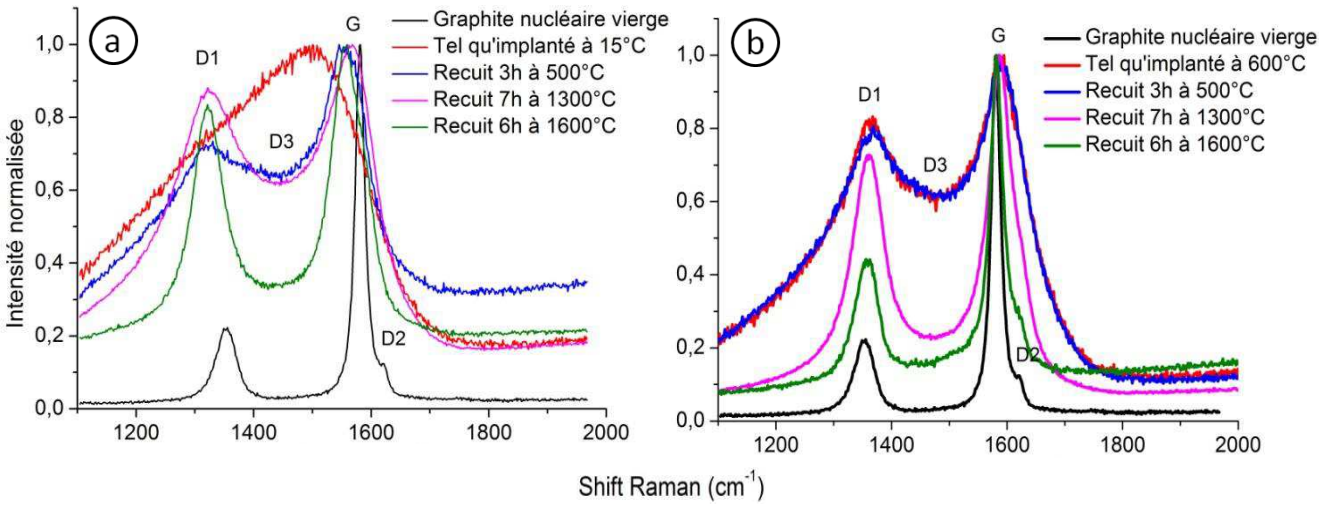


Figure 4-7: Evolution des spectres Raman mesurés sur les échantillons implantés en ^{13}C à une fluence de 6x10^{16} at/cm² et à une température de (a) 15°C et (b) 600°C puis recuits entre 500 et 1600°C en atmosphère inerte

La Figure 4-7 (a) montre que plus la température de recuit est élevée plus l'intensité de la bande D3 diminue. Cela signifie que le nombre d'atomes de carbone hybridé sp^3 dans le matériau diminue. De plus, la diminution apparente de la largeur à mi-hauteur des bandes G et D1 ainsi que la diminution du rapport d'intensité D1/G traduisent une restructuration du graphite

[M.R.Ammar and J-N.Rouzaud, 2010]. Néanmoins même à 1600°C, cette restructuration n'est que partielle puisque le spectre Raman correspondant à ce recuit est loin de coïncider avec celui du graphite vierge. De plus, un déplacement des bandes vers les basses valeurs est observé. Cette évolution est caractéristique de l'état désordonné des matériaux carbonés amorphes et déstructurés *[E.Quirico]*

Sur la Figure 4-7 (b), nous constatons que contrairement à ce qui a été observé sur les échantillons implantés à 15°C, le traitement thermique à 500°C n'a pas d'effet supplémentaire sur la restructuration des échantillons implantés à 600°C. Il est nécessaire de chauffer le graphite à plus haute température pour observer une restructuration supplémentaire des échantillons.

La comparaison des spectres normalisés des figures (a) et (b) met en évidence que l'intensité des bandes D3 et D1 des échantillons implantés à 600°C diminue davantage à 1300°C et 1600°C. Cela signifie que les échantillons implantés à 600°C se restructurent davantage en température que ceux implantés à 15°C. Nous reviendrons ultérieurement sur les raisons pour lesquelles l'évolution en température de la microstructure du graphite dépend de son état initial.

1.3.2. Microscopie électronique à balayage

L'évolution de l'état de surface des échantillons tels qu'implantés et recuits a été étudiée par MEB pour des échantillons initialement très déstructurés et partiellement restructurés. Les clichés obtenus par détection des électrons secondaires ont été réalisés par A.Perrat-Mabillon au Centre Technologique des Microstructures de l'université Lyon 1.

- ***Echantillons très déstructurés***

La Figure 4-8 présente les clichés MEB, réalisés à un grossissement de x 5000, obtenus sur les échantillons implantés en ^{13}C à 15°C. Les clichés correspondent aux échantillons suivants : (a) tel qu'implanté, (b) recuit 4h à 500°C, (c) recuit 7h à 1300°C et (d) recuit 6h à 1600°C. Nous rappelons que les recuits ont eu lieu en atmosphère inerte.

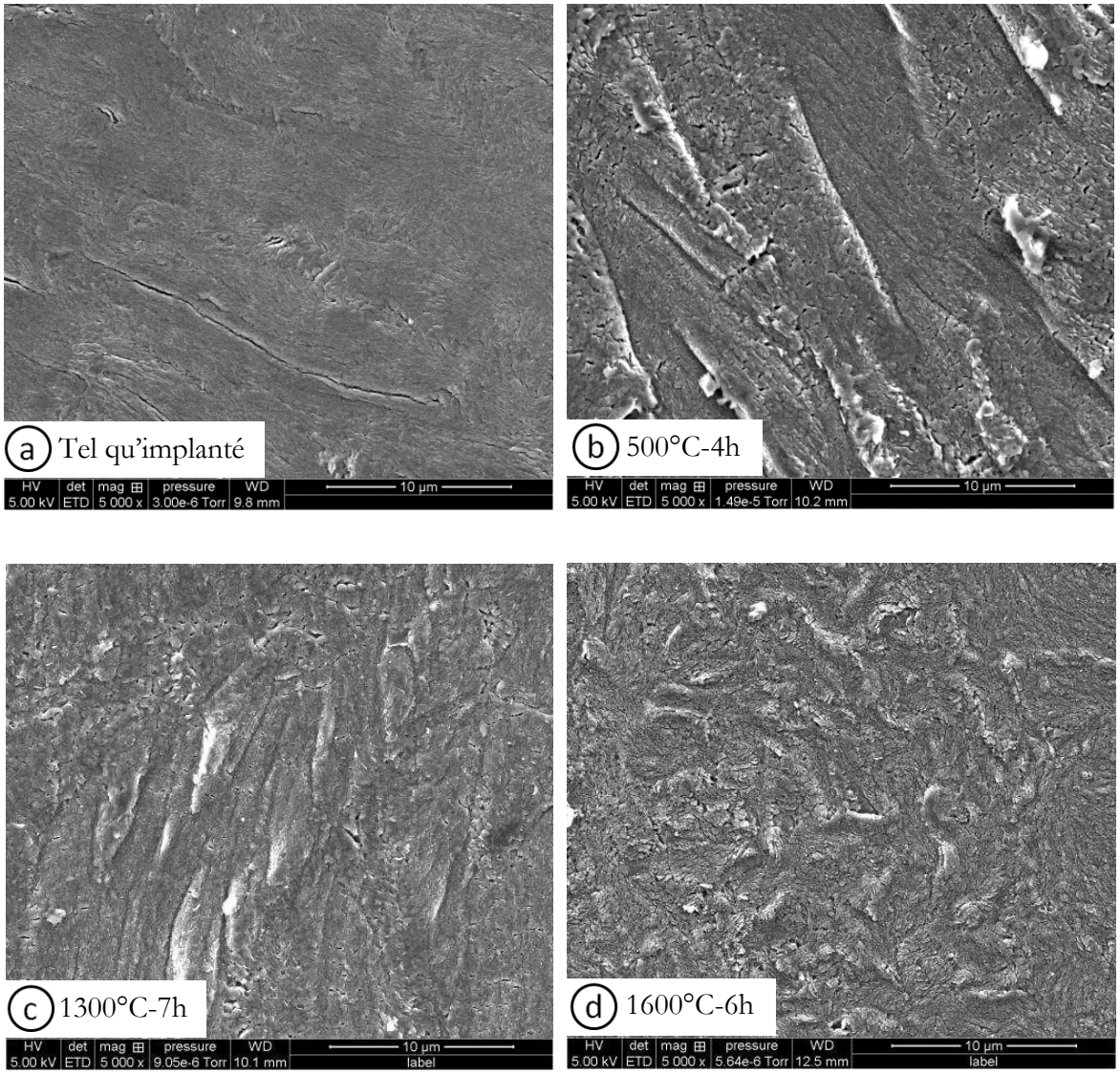


Figure 4-8: Clichés MEB réalisés sur les échantillons implantés en ^{13}C à 15°C et traités thermiquement en atmosphère inerte. (a) Tel qu'implanté, (b) 500°C-4h, (c) 1300°C-7h, (d) 1600°C-6h

Ces clichés indiquent que l'état de surface des échantillons évolue en fonction de la température de recuit. Dès 500°C, la densité de pores ouverts sur la surface augmentée. Avec l'élévation de la température, la surface est de moins en moins homogène et présente un aspect écaillé. Cet aspect est plus visible sur le cliché de la Figure 4-9 réalisé à un plus fort grossissement de x 10 000.

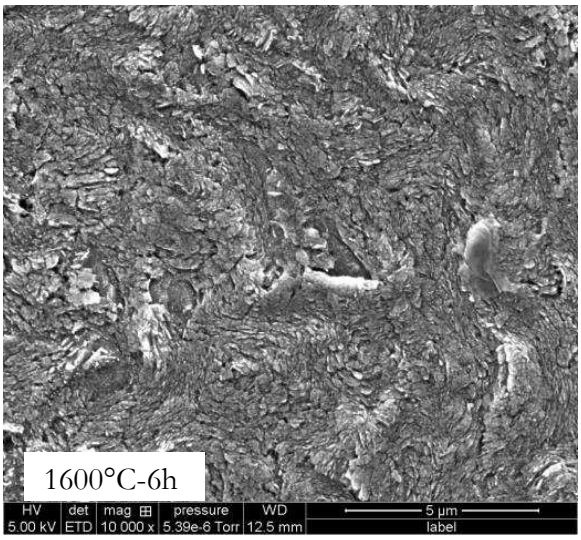


Figure 4-9: Cliché MEB réalisé sur un échantillon implanté en ^{13}C à 15°C et traité thermiquement à 1 600°C pendant 6h en atmosphère inerte

- ***Echantillons partiellement restructurés***

Les clichés MEB de la Figure 4-10, réalisés à un grossissement de x 5000, ont été obtenus sur les échantillons implantés en ^{13}C à 600°C. Ces clichés correspondent aux échantillons suivants : (a) tel qu'implanté, (b) recuit 4h à 500°C, (c) recuit 7h à 1300°C et (d) recuit 6h à 1600°C.

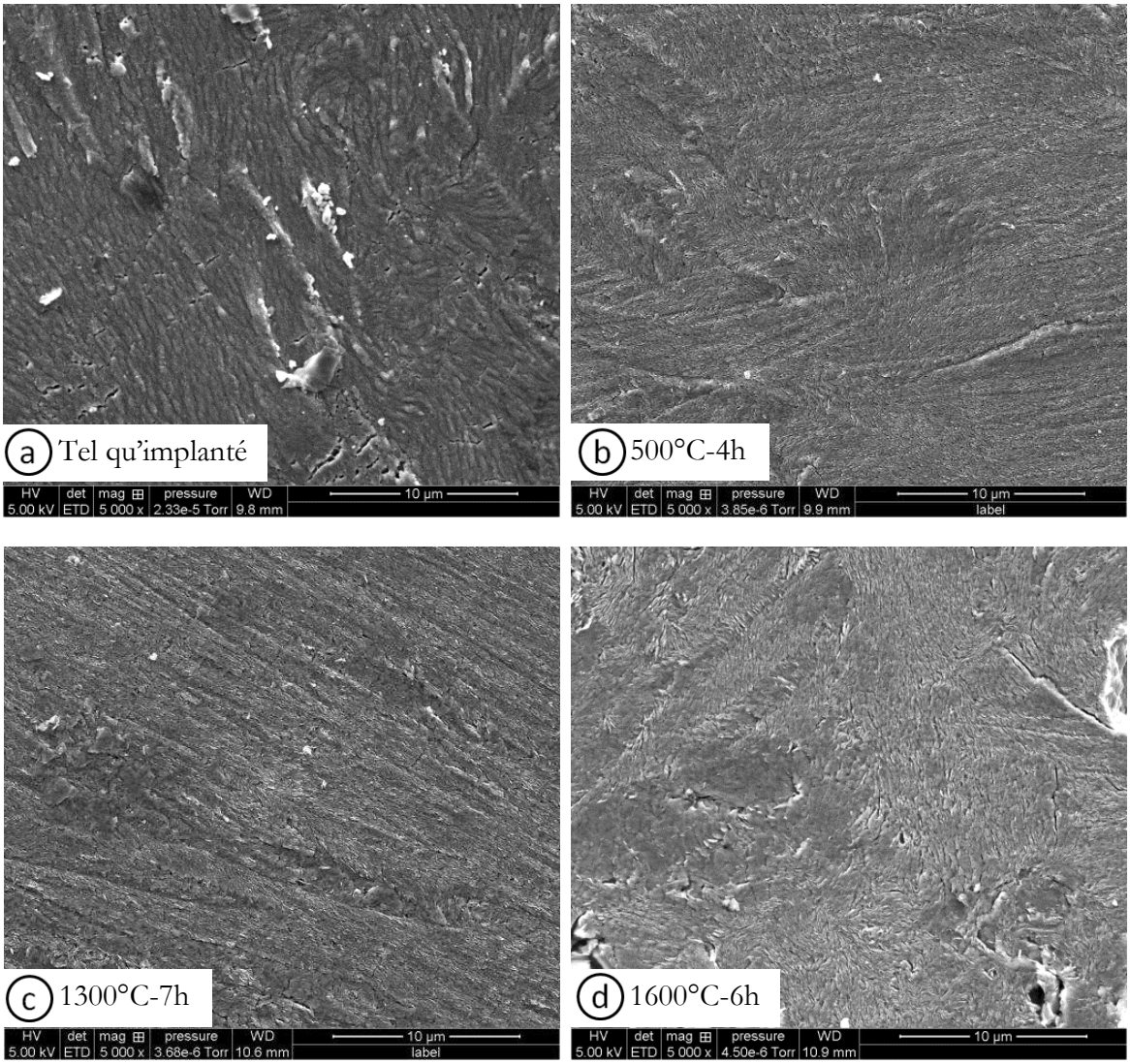


Figure 4-10: Clichés MEB réalisés sur les échantillons implantés en ^{13}C à 600°C et traités thermiquement en atmosphère inerte. (a) Tel qu'implanté, (b) 500°C-4h, (c) 1300°C-7h, (d) 1600°C-6h

L'état de surface de l'échantillon tel qu'implanté à 600°C est déjà plus perturbé que celui du tel qu'implanté à 15°C. Il évolue moins significativement lors des recuits à 500°C et 1 300°C. L'aspect écaillé observé sur les échantillons déstructurés après le recuit à 1600°C est également visible sur le cliché (d) mais est beaucoup moins marqué, comme le confirme le cliché de la Figure 4-11 réalisé à un plus fort grossissement de x 10 000.

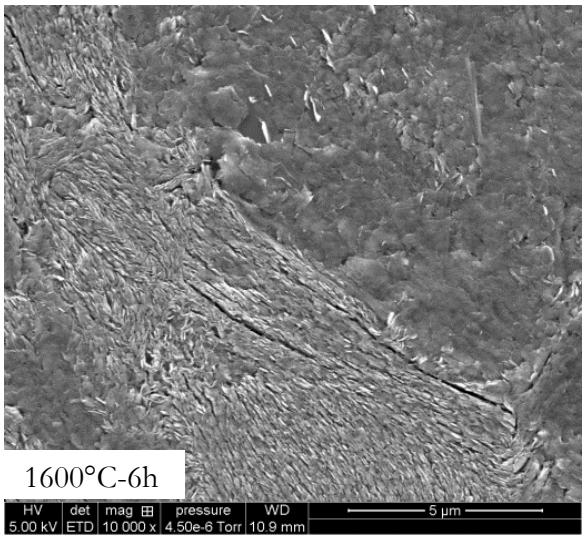


Figure 4-11: Cliché MEB réalisé sur un échantillon implanté en ^{13}C à 600°C et traité thermiquement à 1 600°C pendant 6h en atmosphère inerte

En conclusion, les observations MEB semblent confirmer que la température joue un rôle dans l'évolution de la microstructure du graphite qui dépend de son état initial.

1.4. Discussion des résultats

Nous avons montré que la migration du ^{13}C sous l'effet de la température est observable lorsque le graphite est chauffé à 1 600°C. A l'échelle millimétrique, les coefficients de diffusion du ^{13}C sont du même ordre de grandeur ($D \sim 10^{-19}$ m²/s) pour les deux états de structure initiaux. En raison de l'incertitude de la mesure, il n'est pas possible de préciser si la diffusion est plus rapide pour un échantillon très déstructuré ou partiellement restructuré. A l'échelle micrométrique, la diffusion de ^{13}C n'a pas été observée dans les grains très déstructurés contrairement aux grains partiellement restructurés. La microspectroscopie Raman a permis de mettre en évidence que la restructuration du graphite est contrôlée par la température et qu'elle est influencée par l'état initial de la microstructure.

A partir des données de la littérature, discutons tout d'abord de l'évolution microstructurale du graphite pour ensuite la corréler à la migration du ^{13}C.

- Nous avons vu dans la partie 1 du chapitre 2 que pour un matériau carboné désordonné mais graphitisable, l'élévation de la température induit une réorganisation de la structure du matériau tendant vers une structure graphitique pour des recuits supérieurs à 2000°C. Les différentes étapes de la graphitisation sont rappelées sur la Figure 4-12.

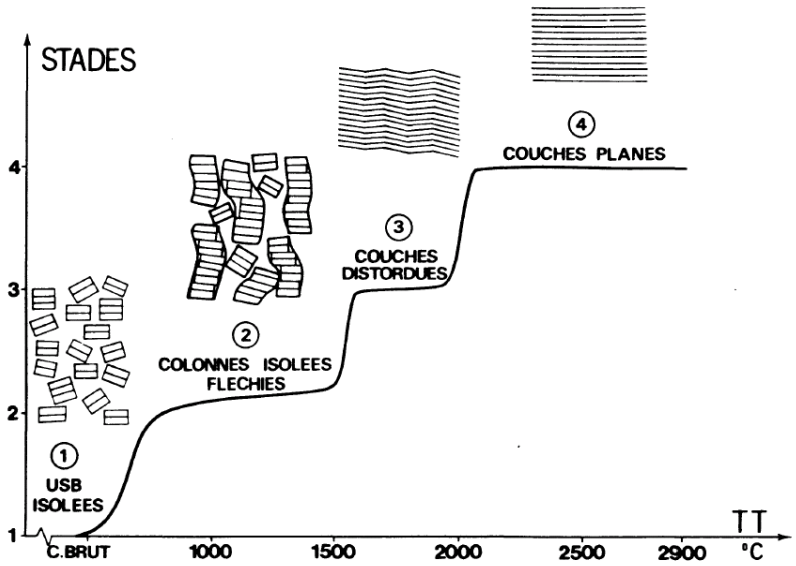


Figure 4-12 : Evolution de la structure d'un carbone graphitisable au cours de la cuisson et de la graphitation *[J.N.Rouzaud and A.Oberlin, 1989]*

Nous insistons sur le fait que l'évolution schématisée Figure 4-12 n'est possible que si le matériau carboné est ***graphitisable.*** Pour cela, les plans graphènes qui le composent doivent être globalement orientées dans le même direction de manière à pouvoir croître facilement avec une organisation tridimensionnelle proche de celle du graphite [M.Gouider, 2004]. La Figure 4-13 Représente schématiquement la structure d'un graphite (a) graphitisable et (b) non graphitisable *[M.Gouider, 2004]*.

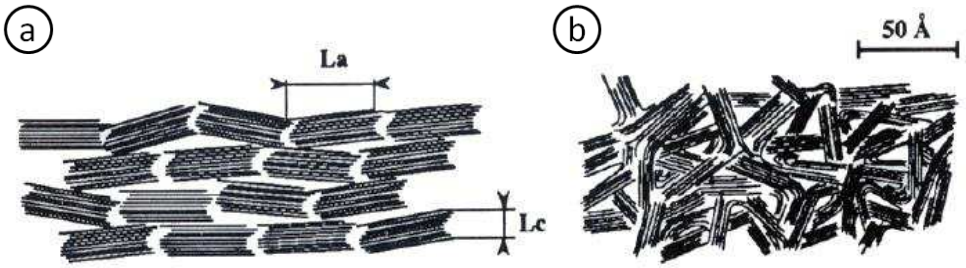


Figure 4-13 : Représentation schématique de la structure d'un matériau carboné (a) graphitisable et (b) non graphitisable [M.Gouider, 2004]

Bien évidemment, tous les matériaux graphitisables ne présentent pas le même degré d'organisation structural initial. Il en résulte que pour une température de recuit donnée, le degré de graphitisation atteint ne sera pas le même pour tous ces matériaux. C'est ce que M.R. Ammar a notamment mis en avant *[M.R.Ammar and J-N.Rouzaud, 2010]* grâce à des analyses par microspectroscopie Raman réalisées sur des matériaux graphitisés à 2800°C issus de différents précurseurs (coke de pétrole, de houille …).

Rappelons que les clichés MET présentés dans le chapitre 3 (partie 4.2.1), ont mis en évidence que pour une fluence d'implantation de 6 x 10^{16} at/cm² (~7 dpa), l'échantillon implanté à 600°C présente une microstructure encore lamellaire (plans graphènes globalement orientés dans la même direction) alors que celui implanté à 15°C présente des plans graphènes très courts et orientés plus aléatoirement. Ainsi, il se pourrait que la restructuration plus importante observée sous l'effet de la température pour les échantillons implantés à 600°C, soit due à un état de nanostructure initial plus favorable au processus de graphitation.

- Pour discuter de l'effet de la température pendant l'implantation, nous nous sommes appuyés sur le travail de T.D. Burchell et al. *[T. D. Burchell et al., 2011]* qui ont étudié l'effet de recuits post irradiation sur l'évolution de la structure d'un graphite irradié par des neutrons entre 275 et 700°C. En faisant varier la température et la dose d'irradiation, les auteurs ont étudié des échantillons présentant des états de nanostructure initiaux différents résultant de l'effet antagoniste de l'irradiation et de la température (cf chapitre 3 – 3.2.1). Les échantillons ont été recuits après irradiation à des températures allant de l'ambiante à 2000°C et leur résistivité électrique ρ a été mesurée, ce qui permet de rendre compte indirectement de l'évolution de la microstructure du graphite. La Figure 4-14 présente l'évolution de la résistivité pour les échantillons irradiés (a) à une température inférieure à 400°C et (b) supérieure à 400°C. Sur la légende de ces graphes on retrouve dans l'ordre : le numéro de l'échantillon, la température d'irradiation et le nombre de dpa créés.

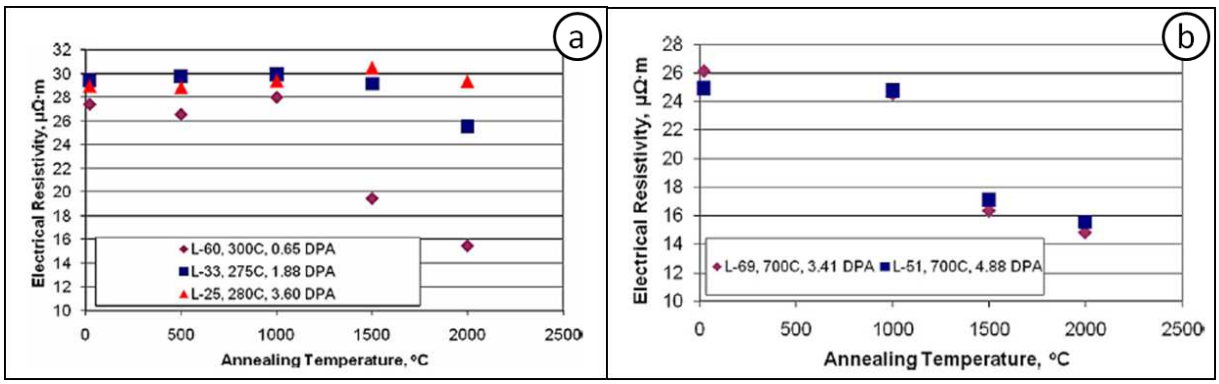


Figure 4-14: Evolution de la résistivité électrique de graphites irradiés à des températures (a) inférieures à 400°C et (b) supérieures à 400°C puis recuits à partir de la température ambiante jusqu'à 2 000°C *[T. D. Burchell et al., 2011]*

La Figure 4-14 (a) montre que pour les échantillons irradiés à une température inférieure à 400°C, la résistivité ρ augmente légèrement avec la température de recuit, quel que soit le nombre de dpa. Les auteurs ont observé un pic de résistivité à 1400°C (donnée non représentée sur ce graphe) attribué à une mobilité accrue des lacunes qui coalescent et agissent alors comme des centres diffuseurs ou des pièges à électrons. Au-delà de 1400°C, ρ diminue d'autant plus que le nombre de dpa est faible. Les auteurs proposent deux hypothèses pour expliquer cette évolution de la résistivité : Soit une diffusion des clusters de lacunes à l'extérieur du réseau se produit, soit des clusters suffisamment grands qui ne piègent plus les électrons se forment. Sur la Figure 4-14 (b), l'évolution de la résistivité ρ est tout à fait différente. Aucun pic de résistivité n'est observé lors de

l'élévation de la température du recuit. Ensuite même en présence d'un nombre de dpa élevés, la valeur de la résistivité ρ diminue fortement au-delà de 1000°C.
En comparant les résultats obtenus (figures (a) et (b)) au-delà de 3 dpa, on observe que la résistivité diminue très significativement lorsque l'échantillon est irradié à plus haute température, ce que les auteurs expliquent par la création de défauts structuraux de natures différentes.

En résumé, ces travaux montrent une évolution qui converge avec nos résultats Raman et soulignent le rôle prépondérant de la température au cours de l'implantation sur la restructuration du graphite qui est ensuite déterminante pour l'évolution des propriétés du matériau au cours des recuits ultérieurs.

- Dans la littérature, G.W. Hinman et al. *[G. W. Hinman et al., 1969]* présentent une étude très intéressante sur la formation de lacunes et des clusters d'interstitiels dans des échantillons de graphite irradiés aux ions carbone. Les échantillons utilisés sont des monocristaux irradiés à des températures comprises entre 600°C et 1100°C, à des fluences équivalentes de neutrons de $2x10^{19}$ et $2x10^{20}$ n/cm² et des flux équivalents neutrons de $3,4x10^{16}$ et $1,7x10^{17}$ n/cm²/sec. Ils ont montré par MET la présence de clusters dont la taille et la distribution dépendent des conditions d'irradiation. A titre d'exemple, à 900°C et à une fluence équivalente de $2x10^{20}$ n/cm², la densité du cluster augmente avec le flux. De plus, pour une même dose équivalente et un même flux équivalent, la densité des clusters diminue avec la température.
La Figure 4-15, *[W.Windes et al., 2007; T.Trevathan, 2012]* illustre d'autres résultats de simulations qui représentent des atomes de carbone organisés en cycles aromatiques présents entre les plans graphènes.

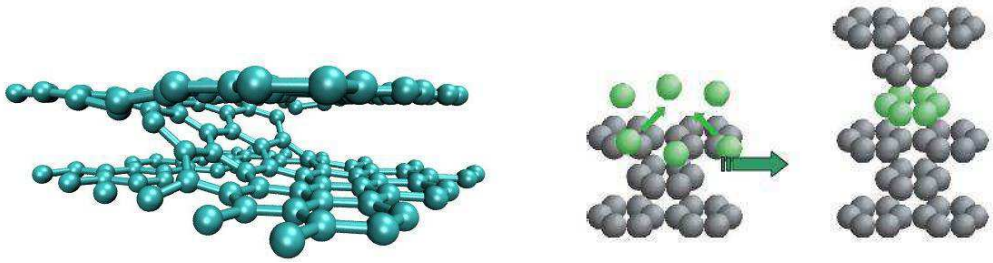


Figure 4-15: Illustrations d'atomes de carbones présents entre les plans graphènes [W.Windes et al., 2007; T.Trevathan, 2012]

Ces données bibliographiques nous conduisent à proposer que le ^{13}C implanté à 600°C est susceptible de former des clusters avec d'autres atomes interstitiels pouvant être soit du ^{13}C implanté soit des atomes de carbone de la matrice déplacés en position interstitiel au cours de l'implantation.

Ainsi, la diffusion du ^{13}C implanté observée à 1600°C est très probablement liée à la restructuration progressive du matériau pouvant conduire à la stabilisation du ^{13}C au sein du graphite.

2. Rôle de l'irradiation et de la corrosion radiolytique

La corrosion radiolytique et l'irradiation neutronique ou gamma du graphite sont les deux autres paramètres susceptibles d'avoir un impact sur le comportement du ^{14}C en réacteur. Afin de comprendre les effets de ces paramètres sur le comportement du ^{13}C implanté, nous avons simulé la radiolyse du gaz caloporteur et l'irradiation du graphite grâce à des faisceaux d'ions. La dose déposée dans le gaz, la distance entre le Pic de Bragg dans le gaz et l'interface graphite/gaz ainsi que l'état de structure initial du graphite sont les paramètres que nous avons fait varier.
Nous allons maintenant présenter le dispositif expérimental qui nous a permis de réaliser cette étude. Pour chaque expérience, avant de présenter les résultats, nous commencerons par expliquer le choix des conditions des expérimentales. Précisons ici que les analyses profilométriques de ^{13}C ont été réalisées uniquement par ToF-SIMS à l'échelle micrométrique et que l'évolution de la microstructure a été suivie par microspectroscopie Raman et par MEB.

2.1. Dispositif expérimental de l'étude

Les expériences ont été réalisées sur la voie de faisceau extrait de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL. Cette voie est constituée de quatre éléments principaux : Le tube sous vide secondaire de l'accélérateur, l'interface vide secondaire/atmosphère gazeuse, une cellule d'irradiation spécialement développée pour l'étude de la radiolyse du gaz caloporteur et le dispositif d'analyse des gaz en ligne. La Figure 4-16 présente un schéma de ce dispositif d'irradiation.

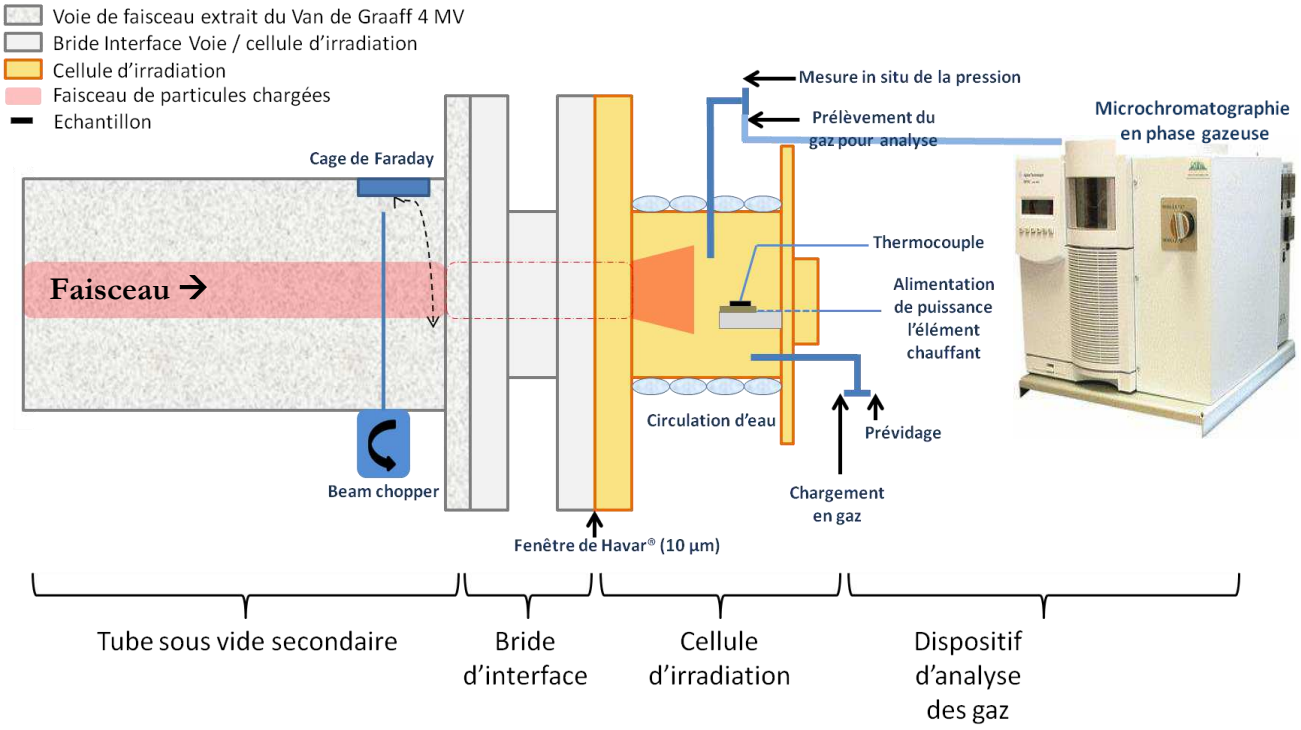


Figure 4-16: Dispositif d'irradiation de la voie de faisceau extrait de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL

- ***Le tube sous vide secondaire***

La partie amont de la voie de faisceau extrait est maintenue sous un vide secondaire poussé de 10^{-8} bar grâce à des pompes turbomoléculaires. Un **système électrostatique de balayage du faisceau** permet d'assurer l'homogénéité de l'irradiation. Il est composé de quatre plaques de déflection verticales et horizontales alimentées par des hautes tensions alternatives. La largeur et la hauteur du balayage sont réglées via des générateurs de fonctions sinusoïdales. Ce système, non indispensable pour l'irradiation d'un gaz dont l'homogénéisation est assurée par son auto-convection, est utilisé afin de ne pas endommager la feuille de Havar®[1] dont le rôle est de faire l'interface entre le vide poussé de l'accélérateur et la pression de gaz régnant dans la cellule d'irradiation.
La Figure 4-17 présente une photographie de deux feuilles de Havar® ayant été utilisées avec (a) un faisceau balayé et (b) un faisceau ponctuel.

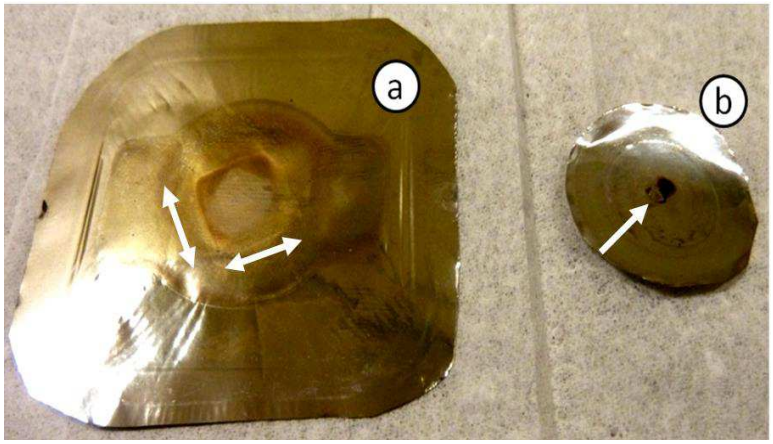


Figure 4-17: Feuilles de Havar® ayant été utilisées avec un faisceau (a) balayé et (b) ponctuel

La tâche sombre observée sur la feuille de Havar® en (b) est la conséquence d'une irradiation focalisée. En cas de fragilisation trop importante de la feuille, celle-ci pourrait rompre et engendrer une dégradation brutale du vide pouvant endommager l'accélérateur. En prévention, une vanne rapide ayant un temps de fermeture d'environ 0,1 seconde a été placée avant la bride d'interface (dans le sens de propagation du faisceau) afin d'isoler le tube en cas de détérioration accidentelle du vide.

Une **cage de Faraday permet de mesurer l'intensité du faisceau.** Elle est constituée d'une plaque métallique entourée d'une grille repousseuse d'électrons polarisée à -300 V et est placée sur le parcours du faisceau pendant 30 secondes toutes les 30 minutes afin d'intercepter en totalité les particules incidentes. Un nanoampèremètre relié à la cage permet de mesurer l'intensité du faisceau. Le reste du temps, la cage de Faraday est placée sur le côté du tube et un « **beam chopper** » contrôle la stabilité de l'intensité du faisceau. Il s'agit d'un dispositif circulaire

[1] Alliage métallique possédant une masse volumique de 8,3 $g.cm^{-3}$ et composé de 42,5% de cobalt, 20% de chrome, 17,9% de fer, 13% de nickel, 2,8% de tungstène, 2,1% de molybdène et 1,7% de manganèse.

formé de deux tiges métalliques horizontales et diamétralement opposées tournant à vitesse constante et perpendiculairement à la direction du faisceau. Ces tiges interceptent brièvement et régulièrement le faisceau. La Figure 4-18 présente (a) une photographie du beam chopper utilisé et (b) une photographie de la cage de Faraday.

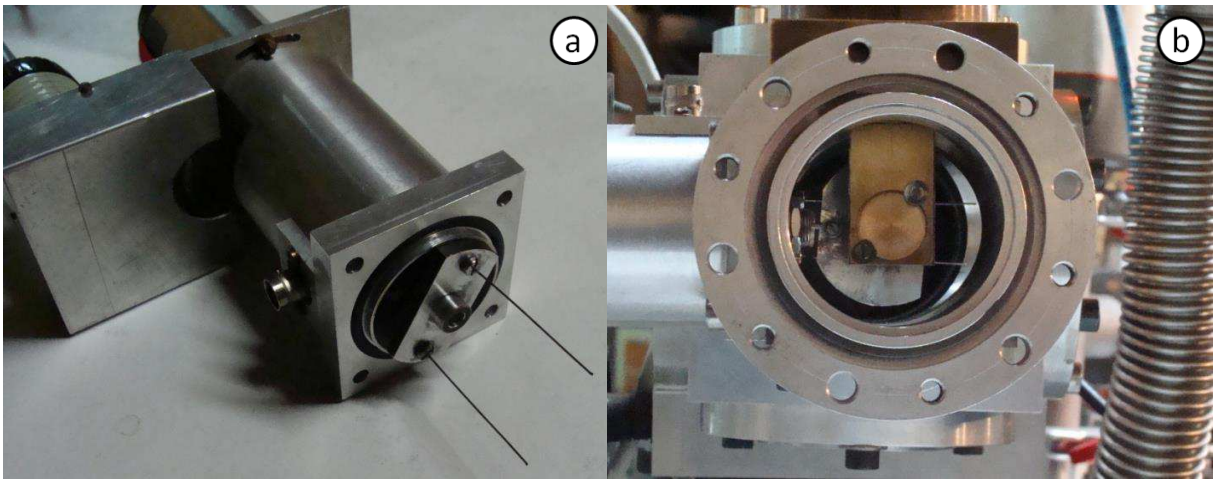


Figure 4-18: Photographies (a) du beam chopper et (b) de la cage de Faraday utilisés sur la voie de faisceau extrait de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL

- ***L'interface tube/cellule***

L'interface tube/cellule est assurée par une feuille de Havar servant de fenêtre d'extraction du faisceau entre le vide poussée du tube et la pression du gaz dans la cellule. La nature et l'épaisseur de cette fenêtre sont choisis pour :
- assurer l'étanchéité au vide
- posséder une bonne tenue sous irradiation
- minimiser le ralentissement du faisceau
- être perméable aux gaz produits lors de la radiolyse du gaz.

Afin d'assurer son inertie chimique, la fenêtre de Havar® de 10 µm d'épaisseur est recouverte d'une très fine couche d'or du côté en contact avec le gaz radiolysé.

- ***La cellule d'irradiation***

La cellule d'irradiation a été conçue dans la cadre de la thèse de C-E.Vaudey pour l'étude de la distribution et de la spéciation du ^{36}Cl dans le graphite nucléaire *[C-E.Vaudey, 2010]*. Depuis, elle a subi plusieurs modifications dont les plus significatives sont le retrait de la grille micro-perforée en amont de la cellule, la mise en place d'un nouveau thermocouple et la création d'un nouveau porte-échantillon pour l'irradiation des échantillons (Figure 4-20). Le retrait de la grille microperforée, dont l'utilisation n'est requise qu'en présence de liquide dans la cellule, a permis de multiplier par trois la fluence d'irradiation. Le système de mesure de température, muni d'un

thermocouple de type K, est plus robuste et plus fiable. Il permet de mesurer in situ, avec une grande précision (± 1°C), la température de l'échantillon.
La Figure 4-19 est une photographie de la cellule d'irradiation.

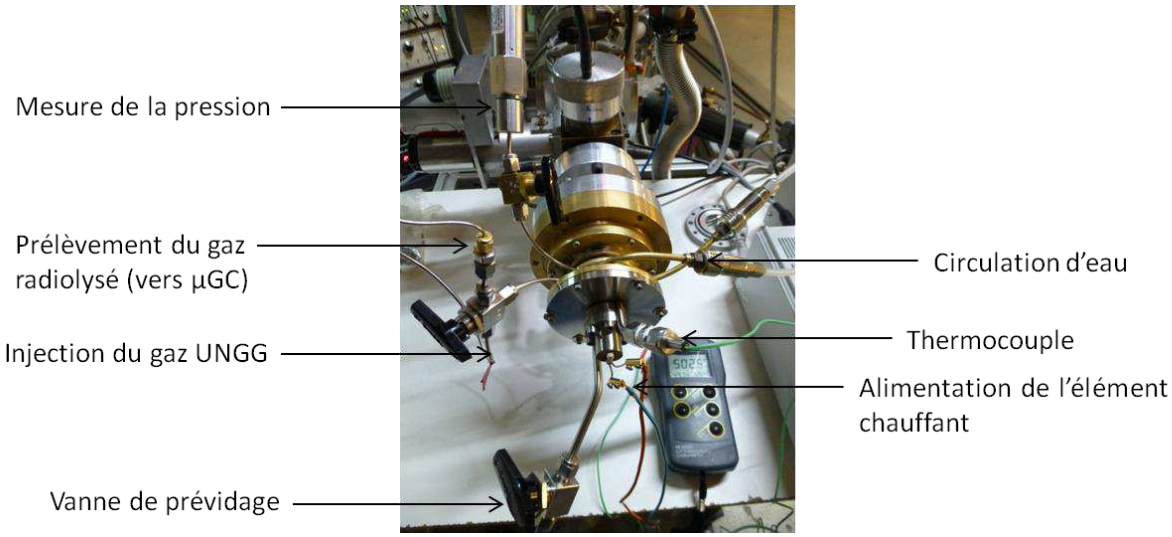


Figure 4-19 : Photographie de la cellule d'irradiation développée à l'IPNL pour l'étude de la radiolyse du gaz caloporteur, de la corrosion radiolytique et l'irradiation du graphite

La cellule d'irradiation est constituée d'un cylindre de 4 cm de longueur et de 2 cm de rayon permettant l'irradiation d'un petit volume gazeux d'environ 50 cm^3. Deux piquages munis de tés permettent de réaliser le prévidage de la cellule (vide primaire), l'introduction du gaz UNGG, le suivi de la pression à l'intérieur de la cellule (afin de prévenir la rupture de la feuille de Havar® si P> 2 bars) ainsi que des prélèvements de gaz radiolysé. Deux autres piquages sont destinés au thermocouple et à l'alimentation de puissance de l'élément chauffant. Une circulation d'eau froide est enroulée sur l'extérieur de la cellule afin de limiter la dilation du gaz lors du chauffage de l'échantillon. La paroi interne de la cellule est quant à elle dorée de façon à être inerte chimiquement.
Le porte-échantillon est fixé au couvercle de la cellule. Deux modèles ont été fabriqués de façon à pouvoir moduler le dispositif suivant la nécessité d'irradier ou non l'échantillon par le faisceau de particules chargées. Sur cet élément vient se fixer un support en Macor® (céramique résistante jusqu'à 1000°C) accueillant l'élément chauffant miniaturisé destiné à chauffer in situ les échantillons de graphite. Ce dernier est fabriqué en nitrure de bore pyrolitique (PBN) et mesure 2 cm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. A l'intérieur circule un filament de carbone pyrolytique assurant le chauffage. Selon le dispositif, l'élément chauffant est placé horizontalement ou verticalement et est relié à une alimentation de puissance située à l'extérieur de la cellule. L'échantillon de graphite est finalement maintenu plaqué sur l'élément chauffant à l'aide d'une plaque en or percée. La Figure 4-20 présente deux photographies du couvercle de la cellule d'irradiation : (a) dispositif permettant de placer un échantillon au contact du gaz radiolysé sans qu'il soit irradié et (b) dispositif permettant d'irradier simultanément le gaz et l'échantillon.

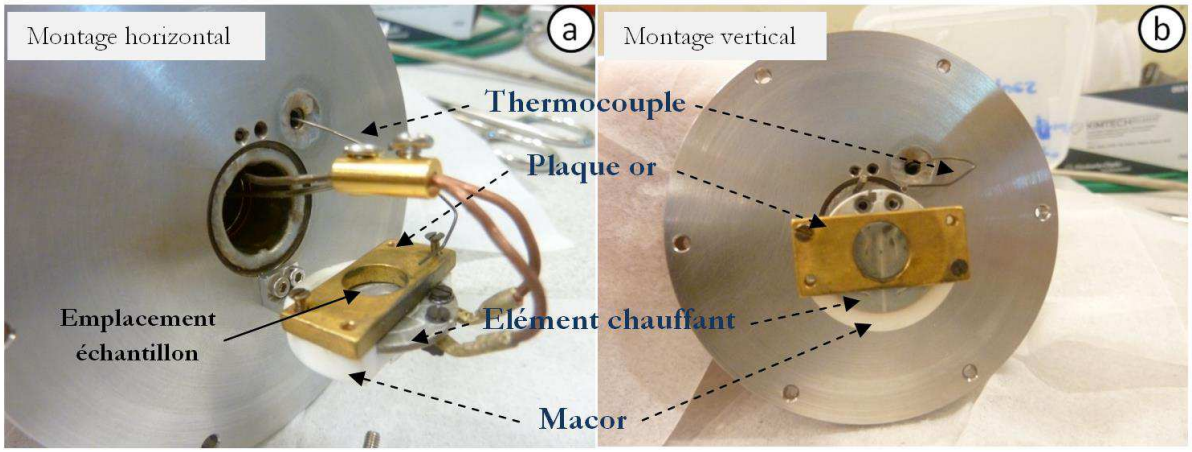


Figure 4-20: Couvercle de la cellule d'irradiation équipée des deux dispositifs expérimentaux : (a) dispositif permettant de placer un échantillon au contact du gaz radiolysé sans qu'il soit irradié et (b) dispositif permettant d'irradier simultanément le gaz et l'échantillon

- ***Le dispositif d'analyse des gaz***

Le mélange gazeux utilisé dans cette étude est représentatif du gaz caloporteur des réacteurs de Saint-Laurent-des-Eaux. Sa composition a été choisie à partir des données de la littérature sur la composition moyenne du caloporteur des ces réacteurs. Le Tableau 4-6 présente la composition de ce mélange gazeux que l'on appellera par la suite « gaz UNGG ». Nous précisons que ce mélange est fabriqué sur mesure par la société Praxair.

Elément	Concentration
CO_2	Balance
CO	2,5 % vol.
CH_4	500 ppmv
O_2	100 ppmv
H_2	100 ppmv

Tableau 4-6: Composition chimique du gaz représentatif du caloporteur du réacteur SLA2

Le gaz majoritaire, appelé gaz de balance, est du CO_2. On retrouve ensuite à l'état de trace un certain nombre d'espèces. Il est à noter que la teneur relativement élevée en méthane, n'est pas représentative de tous les réacteurs UNGG et a été nécessaire, dans les réacteurs les plus puissants, pour inhiber la corrosion radiolytique du graphite.
Pour suivre l'évolution de la composition du gaz UNGG radiolysé, nous avons raccordé la cellule d'irradiation à un dispositif de microchromatographie en phase gazeuse (µGC) couplé à un spectromètre de masse (MS). Le couplage de ces deux techniques permet de séparer et d'identifier les différents constituants du mélange gazeux. La µGC est équipée d'un injecteur pour

l'analyse de très faibles volumes gazeux répétables compris entre 0,4 et 15 µL. Le gaz prélevé est ensuite dirigé vers trois colonnes capillaires pour être élué. Le Tableau 4-7 présente les spécificités des colonnes capillaires utilisées dans ce dispositif.

Type de colonne	Nature phase stationnaire	Longueur capillaire (m)	Diamètre interne (mm)	Epaisseur phase stationnaire (µm)	Composés séparés
MS5A	Tamis moléculaire 5Å	10	0,32	12	He, H_2, Ne, Ar, O_2, N_2, CH_4, CO
PLOTU	Divinylbenzène/éthylène glycol diméthacrylate	8	0,32	30	Carbonés légers : air/méthane, CO_2, C_2H_x, C_3H_x
OV1	Diméthylpolysiloxane	8	0,15	2	Carbonés de C_4 à C_8

Tableau 4-7: Caractéristiques des colonnes capillaires du microchromatographe en phase gazeuse utilisé à l'IPNL

Le gaz UNGG est analysé avant irradiation de façon à obtenir des chromatogrammes de références. La Figure 4-21 présente le type de chromatogramme obtenu sur la colonne MS5A lors de l'analyse du gaz UNGG. Lorsqu'un pic de N_2 est présent sur le chromatogramme comme ici, nous continuons à purger les lignes d'analyses pour éliminer les traces d'air résiduelles.

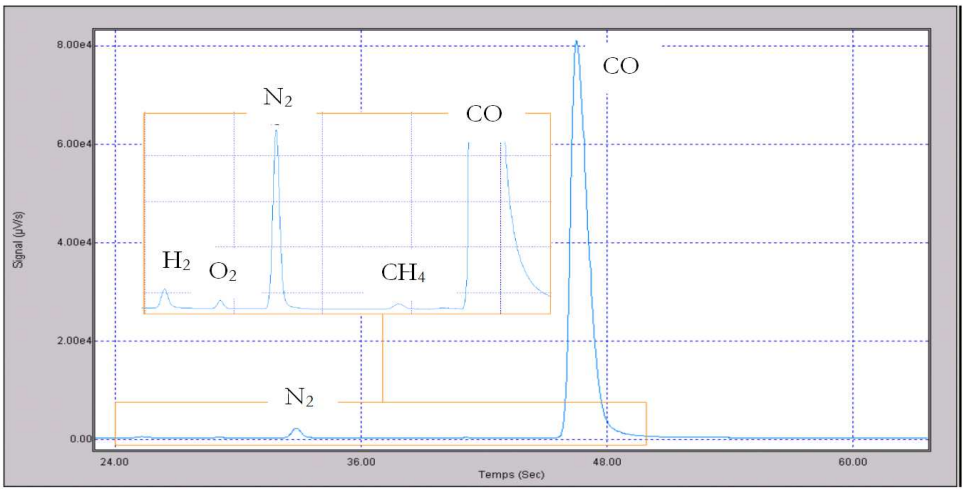


Figure 4-21: Chromatogramme obtenu sur la colonne MS5A lors de l'analyse du gaz UNGG

Connaissant la concentration initiale de chaque composé dans la bouteille de gaz, il est possible d'associer à l'aire de chaque pic une concentration volumique. L'aire étant linéairement

proportionnelle à la concentration du composé, il est possible de cette façon de quantifier l'évolution de la composition du mélange gazeux après radiolyse.
Il est à noter que l'étape de l'analyse du gaz non irradié est réalisée systématiquement en début d'expérience de façon à tenir compte de l'encrassage des colonnes capillaires. Lorsqu'une dérive trop importante est observée, les colonnes capillaires sont régénérées à une température d'environ 180°C.

- ***Choix du faisceau d'irradiation***

Nous avons vu dans le chapitre 2 que l'efficacité de la radiolyse est caractérisée par le rendement radiolytique G des espèces radicalaires ou moléculaires formées. Cette grandeur G dépend du transfert d'énergie linéique (TEL) qui représente la quantité d'énergie transférée localement au milieu par unité de longueur par l'interaction électronique. Le rendement radiolytique dépendra donc de la nature de la particule ou du rayonnement qui initie la radiolyse. Toutefois, l'ensemble des particules chargées et rayonnements électromagnétiques conduisent à la formation d'espèces radicalaires et moléculaires de nature semblable.
Le Tableau 4-8 donne des valeurs de TEL dans l'eau pour différentes particules ou rayonnement incidents. Dans le cas d'un rayonnement électromagnétique, le TEL est défini par rapport aux électrons Compton éjectés *[C. Ferradini and J.-P. Jay-Gerin, 1999]*.

Rayonnement ou particule (Energie)	TEL (keV/µm)
g du ^{60}Co (1,17 MeV)	0,23
Proton (5 Mev)	8,20
Deuton (5,2 MeV)	13,00
Alpha (5,3 MeV)	92,00
Ion carbon (25 MeV)	250,00

Tableau 4-8: Valeurs de TEL dans l'eau pour différents rayonnements et particules *[C. Ferradini and J.-P. Jay-Gerin, 1999]*

On constate que le TEL des particules chargées légères est supérieur de plusieurs ordres de grandeur au TEL des électrons Compton considérés pour les rayonnements gamma. Ainsi, pour maximiser les effets de la radiolyse du gaz UNGG et permettre de reproduire en quelques heures des phénomènes observables sur des périodes beaucoup plus longues en réacteur, nous avons choisi d'utiliser des particules chargées produites par l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL.
Parmi les faisceaux disponibles sur le Van de Graaff (proton, deuton, hélium, argon) nous avons choisi d'utiliser un faisceau d'hélium qui permet d'atteindre après la feuille de Havar® le TEL le plus élevé dans le gaz. En effet, le faisceau d'argon, dont l'énergie maximale est de 10 MeV, s'arrête dans la feuille de Havar® et ne permet donc pas de radiolyser le gaz.

Nous allons maintenant présenter les résultats expérimentaux. Nous précisons que l'ensemble des expériences utilisant un faisceau d'hélium ont été réalisées à une fluence comprise entre 1 x 10^{16} et 5 x 10^{16} at/cm² et un flux compris entre 6 x 10^{11} et 2 x 10^{12} at/cm²/s.

2.2. Effets de la radiolyse du gaz UNGG

Lors de cette étude sur la radiolyse du gaz caloporteur, nous avons étudié l'influence de la dose déposée dans le gaz, de la distance entre le pic de Bragg dans le gaz et la surface de l'échantillon ainsi que de l'état initial de la microstructure des échantillons. Pour faire varier la dose déposée, nous avons irradié le gaz plus ou moins longtemps, pour étudier l'influence de la position du pic de Bragg dans le gaz, nous avons fait varier l'énergie du faisceau et enfin, l'effet de la microstructure a été étudié en utilisant des graphites plus ou moins déstructurés par l'implantation ionique.

2.2.1. Simulation des conditions expérimentales

Pour étudier l'effet de la radiolyse du gaz caloporteur sur la mobilité de ^{13}C, nous utilisons différentes conditions expérimentales que nous appellerons par la suite « configuration 1 » et « configuration 2 ». La différence entres ces deux configurations est la distance entre le pic de Bragg dans le gaz et l'interface graphite/gaz.

a) Radiolyse du gaz loin de l'interface gaz/graphite (Configuration 1)

Pour cette expérience, l'échantillon est placé de façon à ce que les espèces radicalaires, dont le libre parcours moyen est d'environ 30 nm (annexe 6), se recombinent avant d'atteindre l'interface graphite/gaz. L'élément chauffant est alors en position horizontale et la tranche de l'échantillon en regard du faisceau se trouve à 1,56 cm de la sortie de la fenêtre d'extraction. La pression du gaz dans la cellule est de 1,3 bar. Pour ne pas irradier l'échantillon, l'énergie du faisceau doit être choisie de façon à ce qu'il s'arrête à ~7 mm de la surface de l'échantillon (8,6 mm de la sortie de la fenêtre d'extraction). D'après les simulations SRIM et MCNPX, le faisceau d'hélium doit donc posséder une énergie incidente de 6,6 MeV pour avoir une énergie de 2,86 MeV après extraction dans la cellule. La Figure 4-22 présente schématiquement en bleu l'évolution du TEL dans le gaz et en rouge le profil de distribution des ions He^{2+}. Sur ce graphe, les distances mentionnées ont été calculées en prenant comme origine la surface de la feuille de Havar située du côté cellule. De plus, l'intensité des courbes est arbitraire.

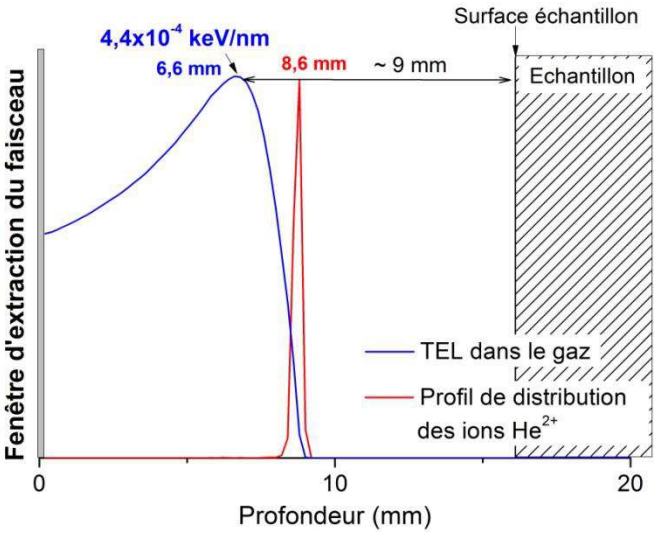


Figure 4-22: Parcours d'un faisceau d'hélium de 2,86 MeV dans du CO_2 à une pression de 1,3 bars et position du Pic de Bragg par rapport à la surface de l'échantillon.

Dans ces conditions, le pic de Bragg se situe à 9 mm de la surface et le TEL vaut alors 4,4 x 10^{-4} keV/nm. C'est à cette profondeur que la radiolyse du gaz sera la plus efficace.

La Figure 4-23 obtenue grâce au logiciel de visualisation Moritz représente un écorché de la cellule d'irradiation modélisée sur MCNPX. La trajectoire du faisceau de He^{2+} dans le gaz UNGG à une pression 1,3 bars est représentée en vert. Le faisceau balaye la fenêtre d'extraction sur une surface de 7 x 7 mm.

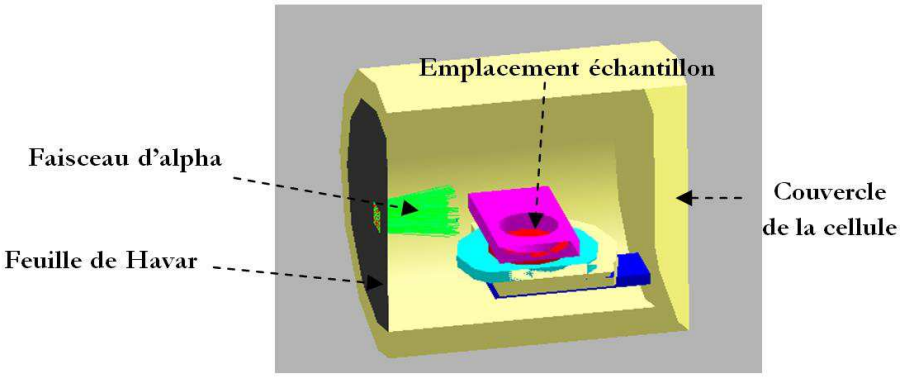


Figure 4-23: Simulation MCNPX de la trajectoire du faisceau d'hélium de 6,6 MeV dans la cellule d'irradiation remplie à 1,3 bar de gaz UNGG *[Moritz]*

Cette simulation met en évidence la divergence du faisceau après la feuille de Havar® sans aucune interaction avec les parois de la cellule.

b) Radiolyse du gaz proche de l'interface gaz/graphite (Configuration 2)

Pour favoriser la réaction de corrosion radiolytique à l'interface gaz/graphite, nous avons augmenté l'énergie du faisceau afin que les ions He^{2+} s'arrêtent juste avant la surface implantée de l'échantillon. Le porte échantillon vertical a donc été utilisé pour mettre la face implantée en regard du faisceau. Pour un échantillon de 3 mm d'épaisseur, la surface de l'échantillon se trouve à 8,5 mm de la sortie de la fenêtre d'extraction. Pour placer le parcours projeté (Rp) des ions He^{2+} à cette distance, les simulations SRIM indiquent que pour une pression de gaz de 1,3 bar, le faisceau doit posséder après extraction une énergie de 2,83 MeV (6,58 MeV avant la fenêtre d'extraction selon MCNPX).

Cette expérience est très délicate à mettre en œuvre car elle nécessite d'une part une grande précision sur la mesure de l'épaisseur de l'échantillon et d'autre part que l'énergie du faisceau et la pression dans la cellule ne fluctuent pas. La Figure 4-24 présente en bleu l'évolution du TEL dans le gaz et en rouge le profil de distribution des ions He^{2+}.

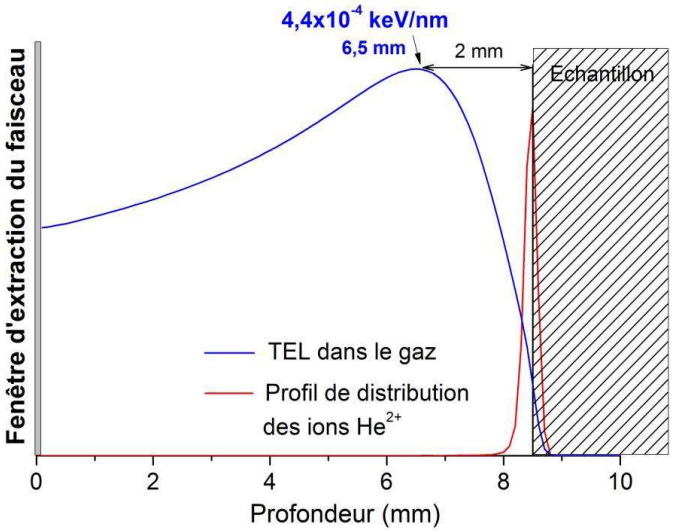


Figure 4-24: Parcours d'un faisceau d'hélium de 2,83 MeV dans du CO_2 à une pression de 1,3 bar et position du pouvoir d'arrêt électronique maximal par rapport à la surface de l'échantillon.

Dans ces conditions, le pic de Bragg ne se situe plus qu'à 2 mm de l'interface graphite/gaz.

La Figure 4-25 représente un écorché de la cellule d'irradiation modélisée sur MCNPX avec le porte échantillon en position verticale.

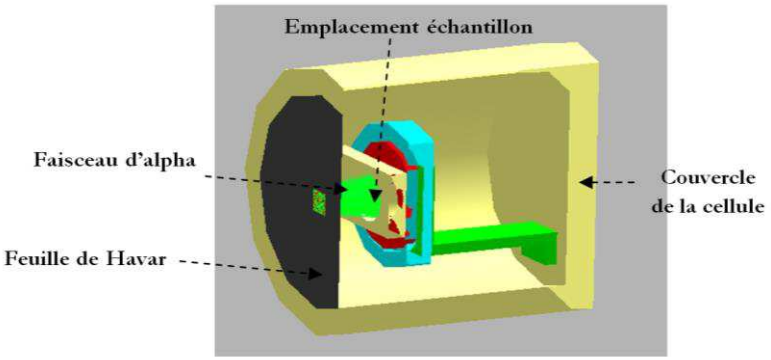


Figure 4-25: Simulation de la trajectoire des particules alpha de 6,95 MeV dans la cellule d'irradiation remplie à 1,3 bars de gaz UNGG *[Moritz]*

Afin que la majorité du faisceau diffusé par la feuille de Havar® passe dans l'ouverture circulaire de la plaque maintenant l'échantillon, les simulations ont montré qu'il était nécessaire de limiter le balayage à une surface de 4 x 4 mm.

2.2.2. Présentation des résultats

a) Influence de la dose déposée dans le gaz loin de l'interface graphite gaz

Ces expériences ont été réalisées dans la « configuration 1 » et l'influence de la dose déposée sur la mobilité de ^{13}C a été étudiée sur des échantillons dont l'état de structure est initialement très désordonné.

La Figure 4-26 présente les profils moyens de concentration de ^{13}C implanté à 15°C obtenus par microsonde ionique sur des échantillons placés au contact du gaz radiolysé jusqu'à 7 et 12 MGy. Ces profils sont comparés au profil tel qu'implanté. Notons que pour cette expérience les échantillons de graphite sont chauffés à 500°C.

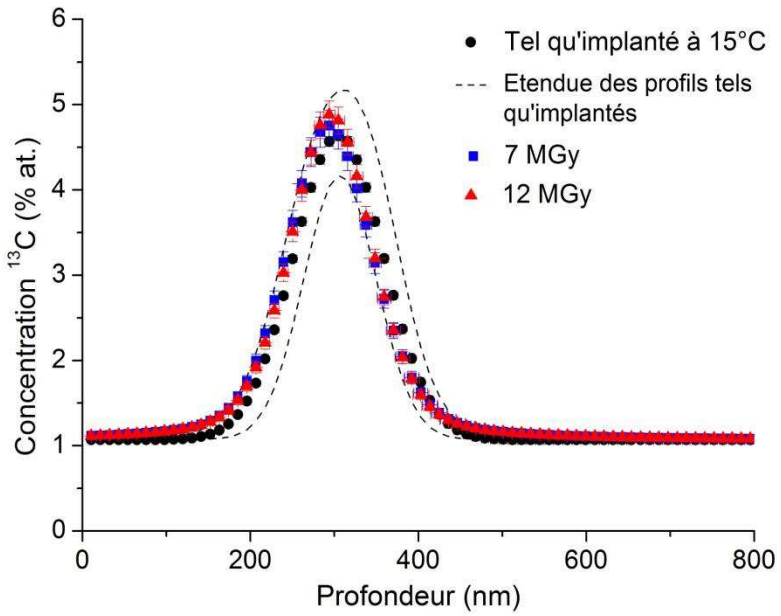


Figure 4-26: Profils moyens de concentration de ^{13}C obtenus par microsonde ionique sur des échantillons tels qu'implantés à 15°C puis placés au contact du gaz radiolysé jusqu'à 7 et 12 MGy (le pic de Bragg est situé à 7 mm de l'interface graphite/gaz et la valeur du TEL y est de 4,4 x 10^{-4} keV/nm). Les lignes en tiretés correspondent à l'étendue des profils tels qu'implantés.

Le Tableau 4-9 présente les caractéristiques des profils gaussiens ci-dessus.

	Tel qu'implanté à 15°C	7 MGy	12 MGy
Rp (nm)	305 ± 3	294 ± 6	294 ± 7
FWHM (nm)	126 ± 6	123 ± 8	119 ± 9
Aire (% at.nm)	1332 ± 37	1372 ± 98	1371 ± 98

Tableau 4-9: Caractéristiques des profils moyens de concentration de ^{13}C obtenus par microsonde ionique sur des échantillons tels qu'implantés à 15°C puis placés au contact du gaz radiolysé jusqu'à 7 et 12 MGy (le pic de Bragg est situé à 7 mm de l'interface graphite/gaz et la valeur du TEL y est de 4,4 x 10^{-4} keV/nm)

La Figure 4-26 et le Tableau 4-9 montrent que les profils de concentration n'évoluent pas significativement sous l'effet de la radiolyse.

En conclusion, la radiolyse du gaz n'a pas d'effet sur la migration du ^{13}C lorsqu'elle se produit principalement loin de l'interface graphite/gaz et ce quelle que soit la dose déposée dans le gaz.

Nous nous sommes ensuite placés dans la « configuration 2 » afin de favoriser la corrosion radiolytique du graphite. Etudions dans un premier temps l'influence de la distance entre le pic de Bragg et l'interface graphite/gaz.

b) Influence de la distance entre le pic de Bragg et l'interface graphite/gaz

Sur la Figure 4-27 nous comparons les profils obtenus dans la « configuration 2 » au profil moyen obtenu dans la « configuration 1 » (déjà présenté sur la figure précédente). Ces profils ont été obtenus sur des échantillons initialement très déstructurés. Dans les deux configurations, des doses proches ont été déposées dans le gaz à savoir 12 MGy et 15 MGy et les échantillons ont été chauffés in situ à 500°C.

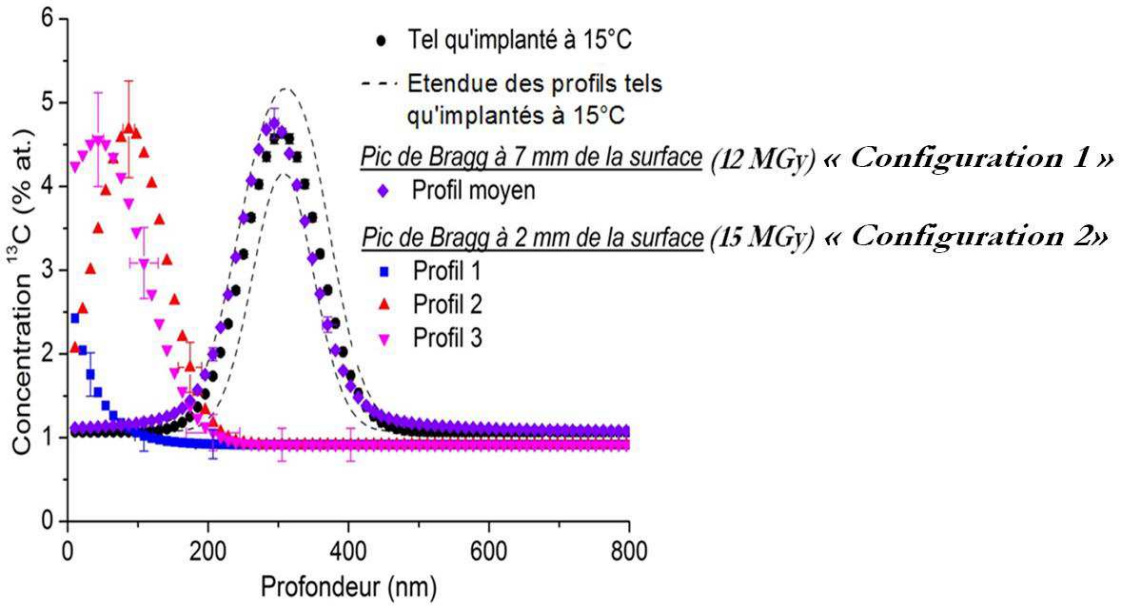


Figure 4-27: Profils moyens de concentration de ^{13}C obtenus par microsonde ionique sur des échantillons implantés à 15°C, puis chauffés à 500°C au contact du gaz radiolysé. Dans un cas le pic de Bragg est situé à 7 mm de l'interface graphite/gaz et dans l'autre cas à 2 mm. La valeur du TEL au pic de Bragg est de 4,4 x 10^{-4} keV/nm. .Les lignes en tiretés correspondent à l'étendue des profils tels qu'implantés.

Le Tableau 4-10 présente les caractéristiques des profils gaussiens ci-dessus.

	Tel qu'implanté à 15°C	Pic de Bragg à 7 mm 12 MGy	Pic de Bragg à 2 mm - 15 MGy		
			(Profil 1)	(Profil 2)	(Profil 3)
Rp (nm)	305 ± 3	294 ± 7	-	87 ± 8	43 ± 8
FWHM (nm)	126 ± 6	119 ± 9	-	-	-
Aire (% at.nm)	1332 ± 37	1371 ± 98	918 ± 177	1379 ± 311	1328 ± 330

Tableau 4-10: Caractéristiques des profils moyens de concentration de ^{13}C obtenus par microsonde ionique sur des échantillons implantés à 15°C, puis chauffés à 500°C au contact du gaz radiolysé. Dans un cas le pic de Bragg est situé à 7 mm de l'interface graphite/gaz et dans l'autre cas à 2 mm. La valeur du TEL au pic de Bragg est de 4,4 x 10^{-4} keV/nm.

La Figure 4-27 montre qu'en « configuration 2 », les profils de concentration sont très hétérogènes et ne permettent pas de calculer un profil moyen. De plus, nous observons un déplacement apparent du ^{13}C vers la surface très important qui n'a pas été observé en « configuration 1 ». La vitesse de transport moyenne a été calculée et vaut environ 1,0 x 10^{-11} ± 0,1 x 10^{-11} m/s.

Sachant qu'à 500°C en atmosphère inerte le ^{13}C est stable thermiquement, ce déplacement ne peut pas correspondre à une migration atomique du carbone implanté. Il peut donc s'agir soit **(i)** d'un transport à 500°C du ^{13}C oxydé au contact du gaz radiolysé (^{13}CO, $^{13}CO_2$), soit **(ii)** d'une

consommation de la surface par corrosion radiolytique ou bien **(iii)** les deux phénomènes peuvent se produire simultanément. Dans tous les cas, il s'agit très probablement d'un phénomène d'oxydation. En « configuration 2 » les espèces radicalaires sont formées principalement à 2 mm de l'interface graphite/gaz. Leur parcours moyen étant d'une dizaine de nanomètres, il est clair que la formation des radicaux n'est pas l'origine principale de l'oxydation. D'autre part, les valeurs des doses déposées dans le gaz étant proches pour les deux configurations, les espèces oxydantes telles que CO et O_2 sont produites en quantités similaires, réparties de façon homogène dans l'ensemble du volume de la cellule. Cela n'explique donc pas que le phénomène d'oxydation ne soit observé qu'en configuration 2.
La différence majeure entre les deux configurations provient du nombre de dpa (environ 0,4) créés en surface du graphite en configuration 2 qui augmente sa déstructuration. Le nombre de sites actifs sur lesquels les espèces oxydantes sont susceptibles de venir se fixer est par conséquent accru. Toutefois, à 500°C, le régime d'oxydation du graphite se situe entre un régime chimique et un régime diffusif (cf chapitre 2). Les analyses profilométriques ne suffisent donc pas pour déterminer si l'oxydation se produit en surface ou si les espèces oxydantes diffusent plus en profondeur et ne permettent pas de trancher en faveur d'une des hypothèses **(i) à (iii).**

En conclusion, au contact d'un gaz radiolysé à plus de 12 MGy, l'oxydation du graphite est favorisée par sa déstructuration causée par les ions He^{2+}. Ceci a pour conséquence une oxydation de la surface et/ou une diffusion à 500°C du ^{13}C oxydé.

Les résultats présentés jusqu'ici ne concernent que les échantillons initialement très déstructurés. Comme ces expériences au contact du gaz radiolysé mettent en jeu des réactions d'oxydation, il est intéressant d'étudier des échantillons initialement moins déstructurés dont la réactivité est moins importante. La configuration 1 n'a toutefois pas été utilisée pour cette étude car nous avions mis en évidence que le profil de ^{13}C n'évoluait pas au contact du gaz radiolysé pour l'échantillon plus déstructuré.

c) Influence de l'état de structure initial du graphite

La Figure 4-28 présente les profils de concentration de ^{13}C obtenus par microsonde ionique sur les échantillons placés dans la « configuration 2 » au contact du gaz radiolysé à 15 MGy. Ils sont présentés en comparaison des résultats précédents.

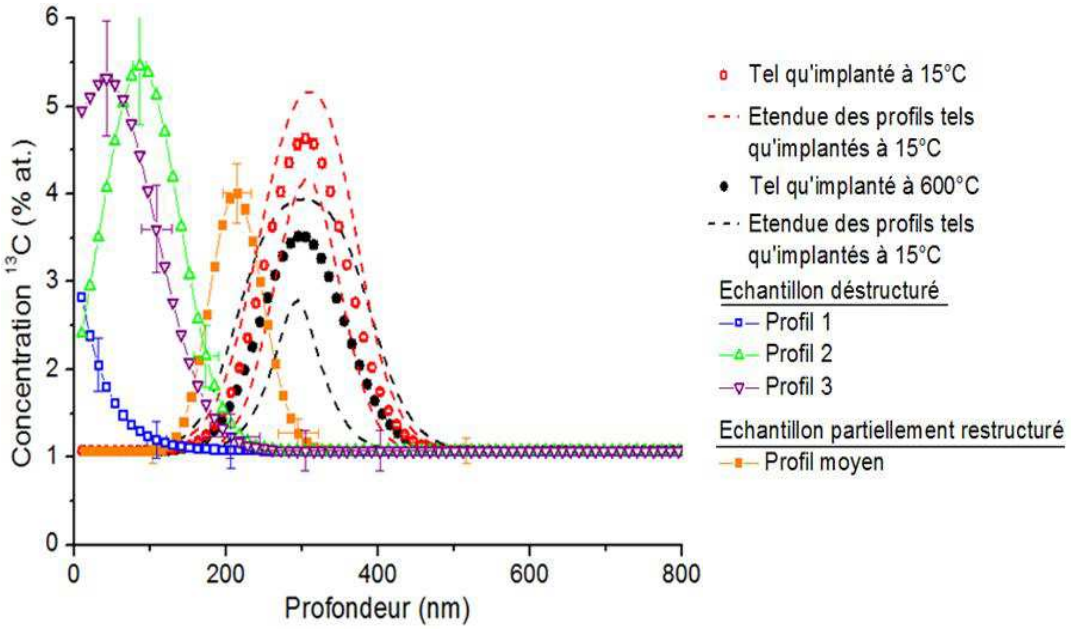


Figure 4-28: Influence de la microstructure sur l'évolution des profils d'implantation de ^{13}C à 15°C et 600°C et mis au contact du gaz UNGG radiolysé jusqu'à 15 MGy. Le faisceau d'ions He^{2+} s'arrête à l'interface graphite/gaz et le graphite est chauffé in situ à 500°C

Le Tableau 4-11 présente les caractéristiques des profils gaussiens ci-dessus.

	Tel qu'implanté à 15°C	Pic de Bragg à 2 mm - 15 MGy - graphite déstructuré			Tel qu'implanté à 600°C	Pic de Bragg à 2 mm - 15 MGy - graphite partiellement restructuré
		(Profil 1)	(Profil 2)	(Profil 3)		
Rp (nm)	305 ± 3	-	87 ± 8	43 ± 8	295 ± 5	218 ± 10
FWHM (nm)	126 ± 6	-	-	-	129 ± 5	98 ± 16
Aire (% at.nm)	1332 ± 37	918 ± 177	1379 ± 311	1328 ± 330	1189 ± 34	1120 ± 161

Tableau 4-11 : Influence de la microstructure du graphite: Caractéristiques des profils moyens de ^{13}C mesurés sur du graphite tel qu'implanté à 15°C et 600°C et mis au contact du gaz UNGG radiolysé à 15 MGy. Le faisceau d'ions He^{2+} s'arrête à l'interface graphite/gaz et le graphite est chauffé in situ à 500°C

Contrairement à l'échantillon initialement très déstructuré, l'homogénéité des profils obtenus sur l'échantillon initialement moins déstructuré a permis de calculer un profil moyen. L'évolution de ce profil moyen ne met pas en évidence d'élargissement ou de diminution de l'aire ce qui signifie qu'il ne s'est pas produit de diffusion ou de relâchement du ^{13}C implanté. En revanche, ces nouveaux résultats mettent en évidence un déplacement apparent du profil moyen vers la surface, moins important que celui observé pour l'échantillon initialement très déstructuré. La vitesse de transport moyenne a été calculée et vaut environ $3{,}0 \times 10^{-12} \pm 0{,}4 \times 10^{-12}$ m/s. Ce déplacement apparent pourrait correspondre comme précédemment soit à **(i)** un transport à 500°C du ^{13}C

oxydé au contact du gaz radiolysé, soit à **(ii)** une consommation de la surface par corrosion radiolytique ou bien **(iii)** les deux phénomènes pourraient se produire simultanément.
Discutons ces différentes hypothèses. Les deux types d'échantillons ont été irradiés dans les mêmes conditions, par conséquent l'état d'endommagement en surface dû aux He^{2+} est identique dans les deux cas. La consommation de la surface par oxydation n'est donc pas une hypothèse probable. En revanche, s'il s'agit d'un transport de ^{13}C oxydé (hypothèse (i)), alors l'état initial de la structure influence à la fois la cinétique de migration des espèces oxydantes du gaz dans le graphite *et* le transport du ^{13}C oxydé vers la surface, ce qui expliquerait les différences de transport observées sur la Figure 4-28. Enfin, nous devons tout de même rappeler que les conditions expérimentales de la configuration 2 sont très délicates à maintenir pendant toute la durée de l'irradiation car la pression de gaz dans la cellule et l'énergie du faisceau peuvent légèrement fluctuées et modifier le parcours des ions He^{2+}. De ce fait, l'endommagement à l'interface peut varier légèrement.

En conclusion, cette expérience a permis de confirmer que l'endommagement de la surface par les ions He^{2+}, induit un déplacement apparent des profils de ^{13}C vers la surface quel que soit l'état de structure. Il semblerait que ce déplacement puisse être attribué à un transport de ^{13}C oxydé.

Intéressons-nous maintenant à l'évolution de la composition chimique du gaz UNGG à l'origine de l'oxydation du graphite en fonction de la dose déposée par le faisceau d'ions He^{2+}. La première série de résultats présentée a été réalisée sans échantillon dans la cellule. La seconde série concerne les analyses de gaz réalisées à l'issue des expériences que nous venons de présenter.

d) Evolution de la composition du gaz UNGG en fonction de la dose déposée

- ***Sans échantillon dans la cellule***

Des doses comprises entre 0,5 et 5 MGy ont été déposées dans le gaz en l'absence d'échantillon. Nous avons suivi l'évolution de CH_4, principal inhibiteur de la corrosion radiolytique du graphite ainsi que celle de H_2 et de CO, produits de la radiolyse du gaz (cf chapitre 2, partie 1 – 4.2.).
Les Figure 4-29 (a), (b) et (c) montrent respectivement l'évolution de la concentration de CH_4, H_2 et CO dans le mélange gazeux UNGG en fonction de la dose déposée par le faisceau d'ions He^{2+} ayant une énergie de 2,86 MeV après la fenêtre d'extraction.

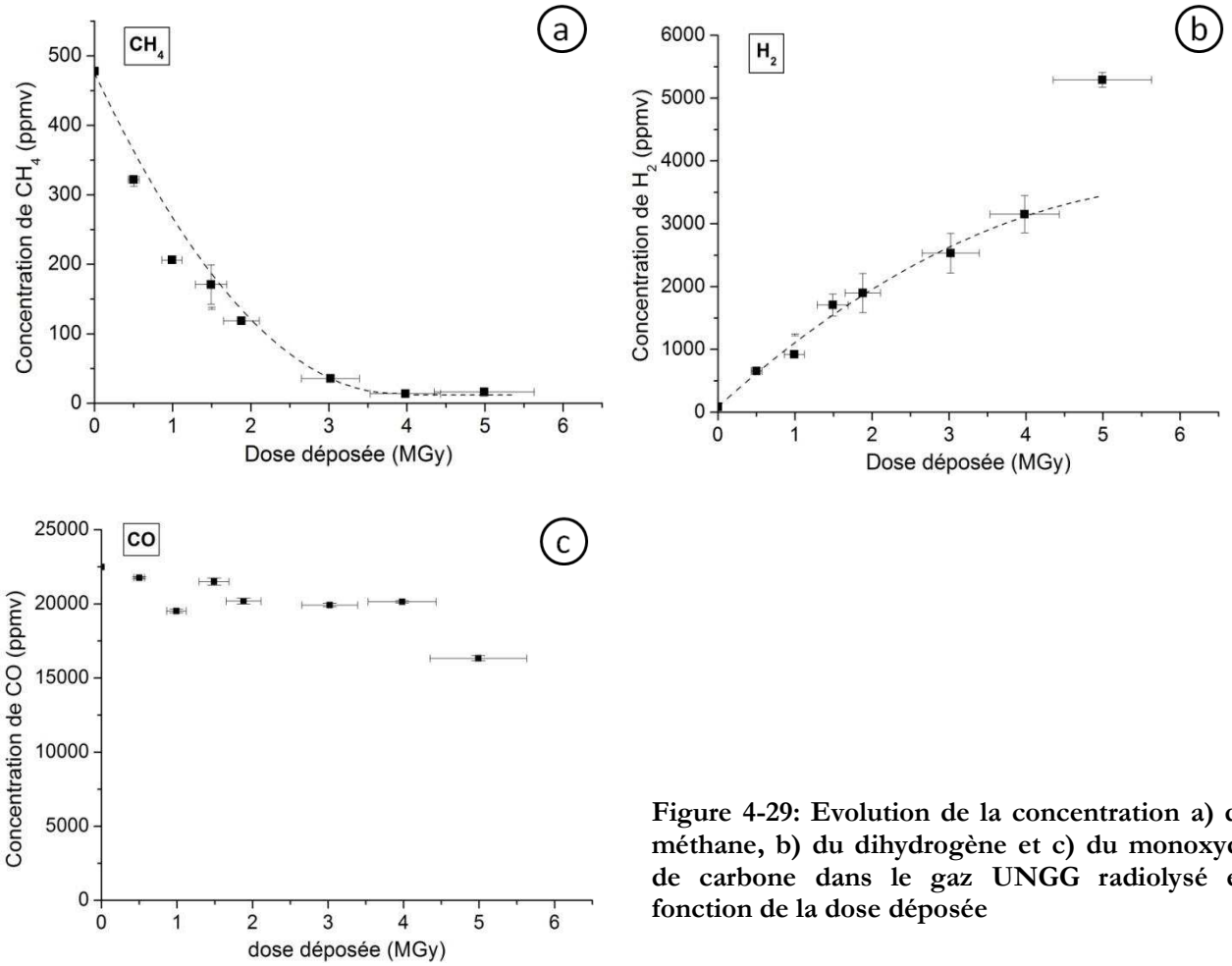


Figure 4-29: Evolution de la concentration a) du méthane, b) du dihydrogène et c) du monoxyde de carbone dans le gaz UNGG radiolysé en fonction de la dose déposée

Avec l'augmentation de la dose déposée dans le gaz, la concentration en CH_4 décroit et devient quasi nulle à partir de 4 MGy. La concentration en H_2 augmente, à l'inverse de CH_4 jusqu'à 4 MGy puis à 5 MGy, elle semble augmenter brutalement. Pour le CO, sa concentration semble stable jusqu'à 4 MGy et décroît à 5 MGy.

Entre 0 et 4 MGy, l'évolution des espèces que nous venons de commenter peut être en partie expliquée par le mécanisme réactionnel de l'inhibition de la corrosion radiolytique du graphite. Les principales réactions évoquées dans le chapitre 2 sont rappelées ici *[A. Dyer and G. E. Moorse, 1982; M. Gauthron, 1986] :*

$$3\ CO_2 + CH_4 \rightarrow 4\ CO + 2\ H_2O \quad (3)$$

$$H_2O + CO \leftrightarrows H_2 + CO_2 \quad (4)$$

$$\text{Bilan: } 2\ CO_2 + CH_4 \leftrightarrows 3\ CO + H_2 + H_2O \quad (5)$$

Selon l'équation bilan (5), CH_4 est consommé en réagissant avec CO_2 pour produire CO, H_2 et H_2O. Dans notre cas, la consommation et la production respective de CH_4 et H_2 sont bien observées mais la concentration en CO reste stable. Pour l'expliquer, il faut donc considérer

d'autres réactions ou processus parallèles limitant la production de CO. Tout d'abord, H_2O et CO, produits de la réaction globale (5), pourraient réagir à nouveau ensemble selon (4) mais globalement du CO serait encore produit. Par contre, si des traces de H_2O (humidité) sont présentes dans le gaz et ou bien dans la cellule et réagissent avec CO selon (4) alors la production de CO est limitée. Enfin, la radiolyse de CO pourrait également contribuer à limiter sa concentration.
A 5 MGy, étant donné qu'il n'y a quasiment plus de CH_4 dans la cellule, la corrosion radiolytique du graphite devrait pouvoir se produire selon la réaction (6) suivante :

$$CO_2 + C_{graphite} \longrightarrow 2\,CO \quad (6)$$

Nous devrions donc observer une production de CO or ceci n'est pas le cas sur la Figure 4-29 (c). Ainsi, nous constatons qu'il n'est pas aisé d'interpréter finement l'évolution de la concentration des espèces formées lors de la radiolyse. En effet, sous irradiation, le gaz devient un mélange complexe d'espèces moléculaires ou radicalaires et plusieurs mécanismes réactionnels peuvent très certainement se produire en parallèle. Pour identifier ces mécanismes, il faudrait d'une part connaître la nature des espèces formées et d'autre part connaître les rendements de radiolyse pour hiérarchiser les réactions possibles. Bien évidemment, cela dépasse le cadre de cette étude et c'est pourquoi nous resterons factuels en ce qui concerne les évolutions des espèces gazeuses lors de la radiolyse du gaz.

- ***Avec un échantillon dans la cellule***

Nous présentons maintenant sur la Figure 4-30 l'évolution de la composition du gaz lors des expériences de radiolyse réalisées dans les configurations 1 et 2 en présence d'un échantillon. L'évolution du gaz en l'absence d'échantillon est rappelée sur les graphes (a), (b) et (c) qui correspondent respectivement à CH_4, H_2 et CO.

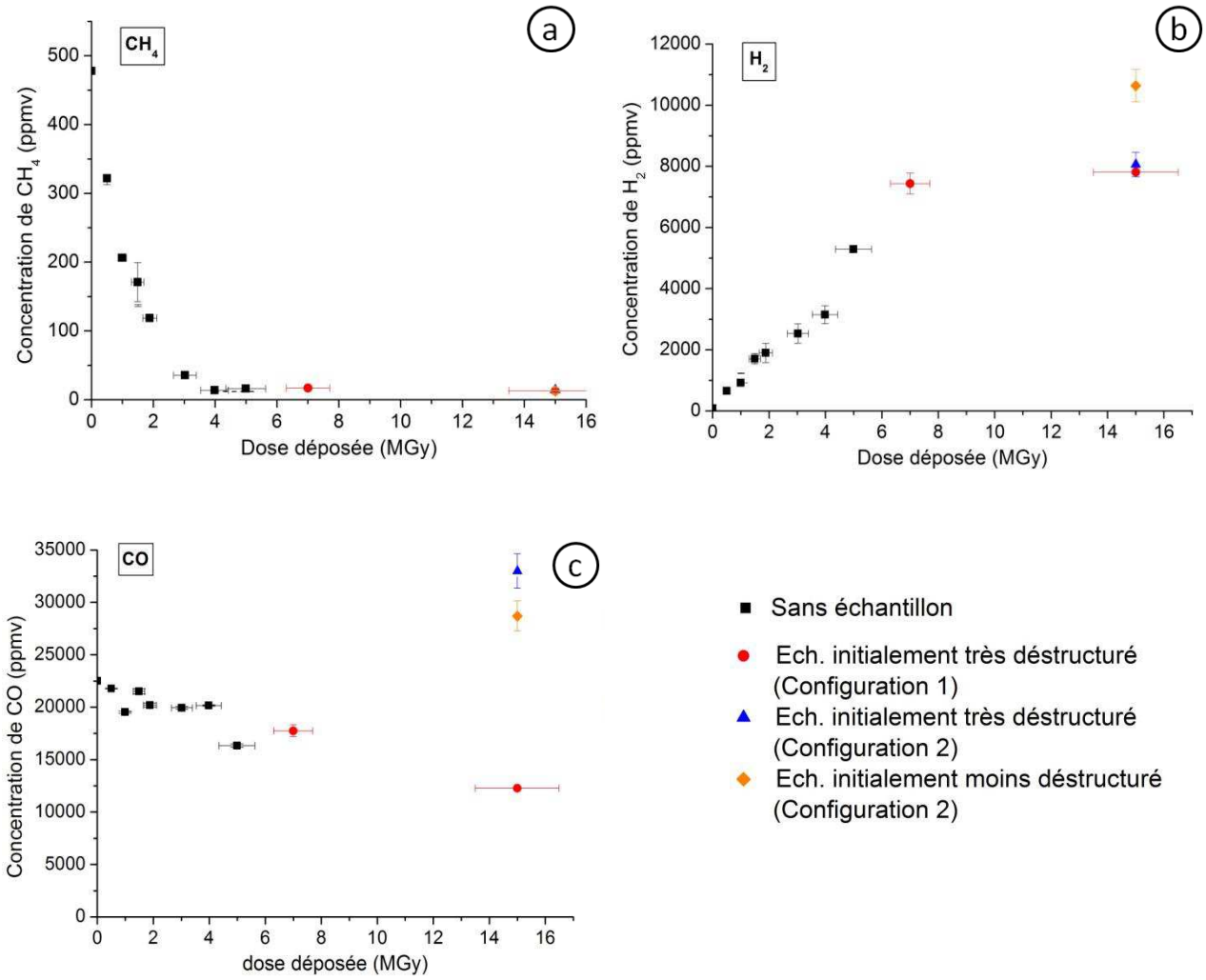


Figure 4-30 : Evolution de la concentration a) du méthane b) du dihydrogène et c) du monoxyde de carbone dans le gaz UNGG radiolysé en fonction de la dose avec et sans échantillon de graphite dans la cellule d'irradiation.

La Figure 4-30 (a) montre que l'évolution de la teneur en méthane est identique avec et sans échantillon et tend vers une valeur nulle pour des doses supérieures à 4 MGy. La Figure 4-30 (b) montre que l'augmentation de la concentration de H_2 persiste au delà de 5 MGy et ce en présence d'un échantillon placé loin du pic de Bragg. Dans cette configuration 1, la concentration semble atteindre une valeur limite malgré l'augmentation de la dose. Dans la configuration 2 et à 15 MGy, la teneur en H_2 mesurée à l'issue de l'expérience avec l'échantillon initialement très déstructuré est quasiment identique à celle mesurée en configuration 1. En revanche, on observe une nette augmentation de la concentration en H_2 pour l'échantillon initialement moins déstructuré. La Figure 4-30 (c) montre qu'en configuration 1, la concentration en CO continue à diminuer avec l'augmentation de la dose. En revanche lorsque les ions He^{2+} s'arrêtent à l'interface graphite gaz, la concentration en CO augmente significativement et est la plus élevée pour l'échantillon initialement très déstructuré. Ce dernier résultat est très intéressant car il confirme

qu'en configuration 2, il se produit un phénomène d'oxydation du carbone et celui-ci semble être plus important pour l'échantillon très déstructuré (concentration en CO plus élevée).

2.3. Effet couplé de l'irradiation du gaz UNGG et du graphite

Dans la configuration 2 présentée précédemment, les ions He^{2+} endommageaient le graphite en surface par collisions balistiques (0,4 dpa). Dans cette partie nous voulons étudier la synergie entre la radiolyse du gaz et les excitations électroniques ou ionisations induites par les collisions inélastiques entre les ions He^{2+} et le cortège électronique des atomes de carbone du graphite dans la zone implantée. Nous décrirons tout d'abord les conditions expérimentales puis les résultats des analyses profilométriques et de microspectroscopie Raman permettant de mettre en évidence les influences de la dose et de l'état initial de la structure.

2.3.1. Simulation des conditions expérimentales (configuration 3)

L'objectif de ces expériences est d'irradier simultanément le gaz et l'échantillon en créant le maximum d'excitations électroniques au sommet du profil d'implantation de ^{13}C qui se trouve à ~300 nm de profondeur. Pour cela, le pouvoir d'arrêt électronique S_e du graphite doit être le plus élevé possible à cette profondeur.
La Figure 4-31 présente les simulations SRIM permettant de déterminer pour quelle énergie des ions He^{2+} S_e est maximal *[SRIM, 2010]*.

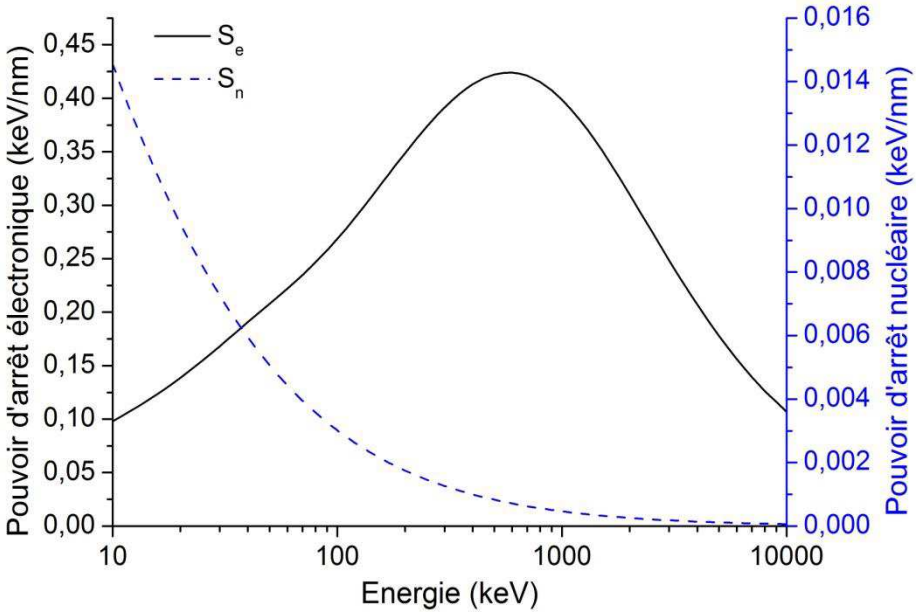


Figure 4-31 : Evolution des pouvoirs d'arrêt électronique (Se) et nucléaire (Sn en pointillé) du graphite en fonction de l'énergie des particules hélium (densité égale à 2,2)

D'après ces simulations, le pouvoir d'arrêt électronique, S_e, du graphite est maximal lorsque les ions hélium ont une énergie comprise entre 500 et 600 keV. Dans cette gamme d'énergie, il vaut environ 0,4 keV/nm soit environ 30 fois plus que le maximum du pouvoir d'arrêt nucléaire.

Pour que S_e atteigne cette valeur maximale au sommet du profil d'implantation, il faut que les ions hélium pénètrent dans le graphite avec une énergie comprise entre 500 keV et 1 MeV *[SRIM, 2010]*. Les simulations MCNPX indiquent qu'il faut donc utiliser un faisceau d'hélium d'énergie incidente 6,95 MeV. Ces simulations ont été faites en considérant un échantillon de 3 mm d'épaisseur placé en position verticale, permettant d'irradier la face implantée avec le faisceau d'ions He^{2+}.

La Figure 4-32 (a) présente l'évolution du TEL dans le gaz en fonction de la distance parcourue par des ions He^{2+} possédant une énergie initiale de 6,95 MeV. L'origine des distances correspond à la sortie de la fenêtre d'extraction. La Figure 4-32 (b) est un zoom sur le graphite. La courbe noire représente le profil d'implantation de ^{13}C, la courbe bleue, l'évolution en profondeur du pouvoir d'arrêt électronique S_e du graphite pour des ions He^{2+} pénétrant le graphite avec une énergie de 647 keV et la courbe rouge, le parcours des ions He^{2+}. L'origine des distances est ici la surface du graphite. Pour ces deux graphes, l'intensité des courbes est arbitraire.

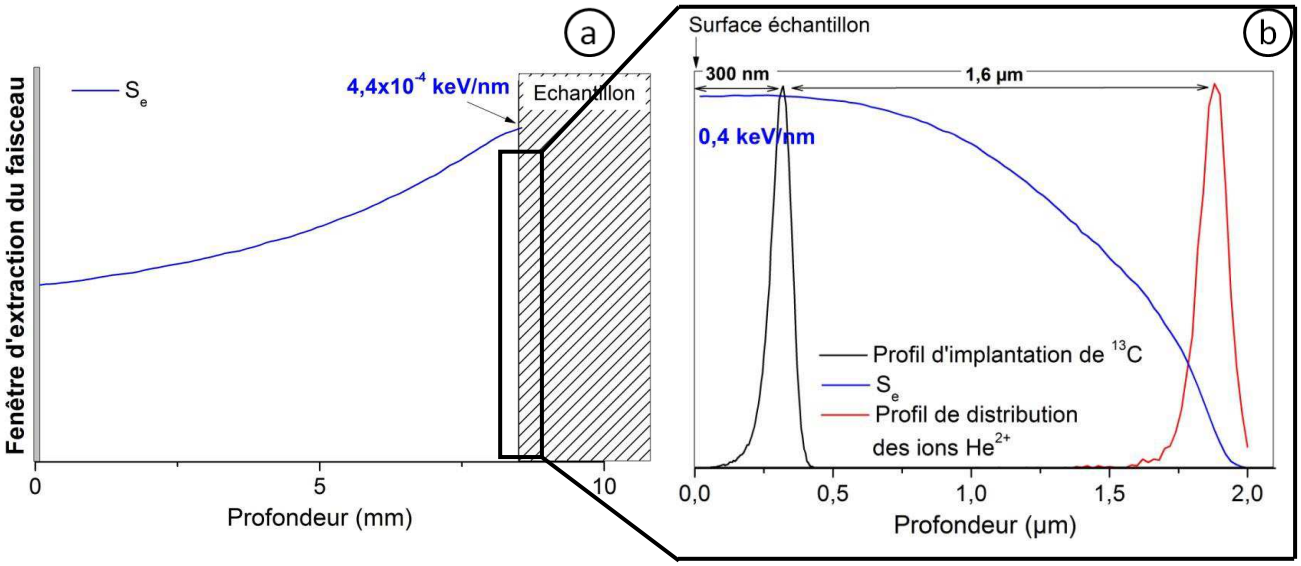


Figure 4-32: (a) Evolution du TEL dans le gaz en fonction de la distance parcourue par des ions He^{2+} possédant une énergie de 6,95 MeV avant la fenêtre d'extraction. L'origine des distances est la sortie de la fenêtre d'extraction. (b) zoom sur le graphite ; <u>en noir</u> : profil d'implantation de ^{13}C ; <u>en bleu</u> : évolution en profondeur du pouvoir d'arrêt électronique S_e du graphite pour des ions He^{2+} pénétrant le graphite avec une énergie de 647 keV et <u>en rouge</u> : parcours des ions He^{2+}. L'origine des distances est la surface du graphite. L'intensité des courbes est arbitraire.

Par la suite, nous parlerons de <u>**dose** déposée dans le gaz</u> et <u>d'**énergie** déposée dans la zone implantée</u>. Nous avons fait ce choix car le calcul de la dose fait intervenir la masse du milieu en interaction avec le faisceau. Or contrairement à la masse de gaz qui est identique d'une expérience à l'autre et permet de comparer les doses, la masse des échantillons peut varier en fonction de la porosité. Il est donc plus rigoureux de raisonner en termes d'énergie déposée dans les premiers 500 nm de l'échantillon.

2.3.2. Présentation des résultats

a) Influence de la dose déposée

Ces résultats concernent l'étude de l'influence de la dose et de l'énergie déposée respectivement dans le gaz et dans la zone implantée. La Figure 4-33 présente les profils moyens de ^{13}C obtenus sur les échantillons irradiés selon les conditions expérimentales de la « configuration 3 ». Dans la première expérience une dose de 7 MGy a été déposée dans le gaz et 50 J ont été déposés dans la zone implantée. Dans la seconde expérience ses valeurs sont de 14 MGy et 106 J. Ces expériences ont été réalisées sur des échantillons initialement très déstructurés (implantés à 15°C) et chauffés in situ à 500°C.

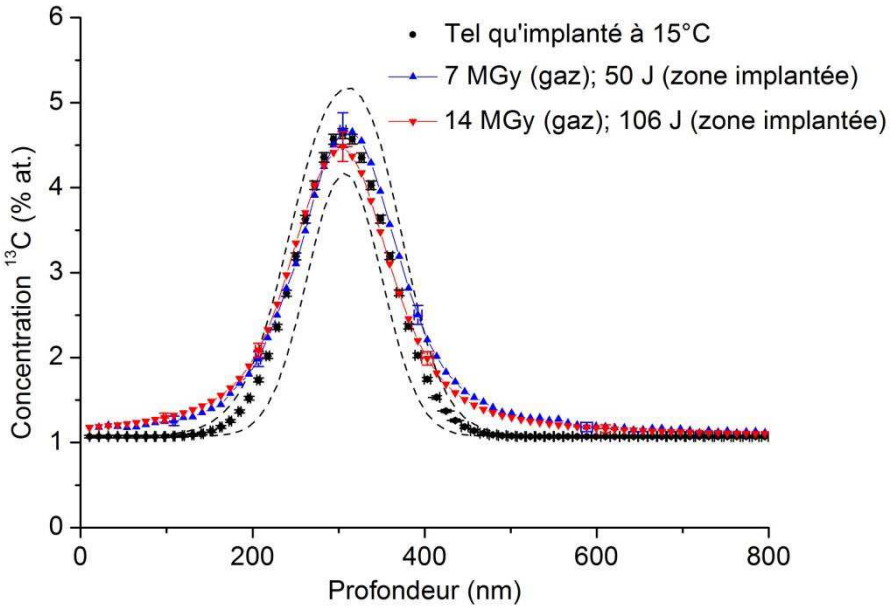


Figure 4-33: Profils moyens de concentration de ^{13}C obtenus par ToF-SIMS sur des échantillons tels qu'implantés à 15 °C puis chauffés à 500°C au contact du gaz UNGG radiolysé et irradiés simultanément par des ions He^{2+} de 647 keV.

Le Tableau 4-12 ci-dessous présente les caractéristiques de ces profils.

	Tel qu'implanté à 15°C	14 MGy ; 106 J	7 MGy ; 50 J
Rp (nm)	305 ± 3	304 ± 5	305 ± 5
FWHM (nm)	126 ± 6	141 ± 7	142 ± 7
Aire (% at.nm)	1332 ± 37	1390 ± 91	1415 ± 90

Tableau 4-12: Influence de la dose : Caractéristiques des profils moyens de ^{13}C implantés à 15°C dans du graphite irradié par un faisceau d'ions He^{2+} au contact du gaz UNGG radiolysé. Le graphite est chauffé in situ à 500°C

La Figure 4-33 et les valeurs du Tableau 4-12 ne mettent pas en évidence de déplacement, d'élargissement ni de diminution de l'aire des profils à l'issue des deux expériences d'irradiation. Cela signifie donc que dans ces conditions le ^{13}C implanté ne migre pas.

En conclusion, la radiolyse du gaz et les excitations électroniques n'ont pas d'influence sur la mobilité du ^{13}C lorsque le pouvoir d'arrêt électronique est de 0,4 keV/nm. De plus comme le TEL est maximal à la surface du graphite et qu'aucun déplacement apparent du ^{13}C n'a été observé, cela signifie que les radicaux formés à l'interface graphite/gaz n'engendrent pas dans ces conditions de corrosion radiolytique du graphite chauffé à 500°C.

b) Influence de l'état de structure du graphite

Nous avons répété l'expérience précédente avec un échantillon initialement moins déstructuré (implanté à 600°C). 14 MGy et 106 J ont été déposés dans le gaz et la zone implantée. Le profil de concentration moyen alors obtenu est comparé sur la Figure 4-34 à celui obtenu sur l'échantillon initialement très déstructuré (implanté à 15°C) irradié dans les mêmes conditions. Les profils de concentration moyens des échantillons tels qu'implantés à 15°C et 600°C sont également représentés afin de mettre en évidence une évolution des profils de concentration suite à l'irradiation au contact du gaz radiolysé.

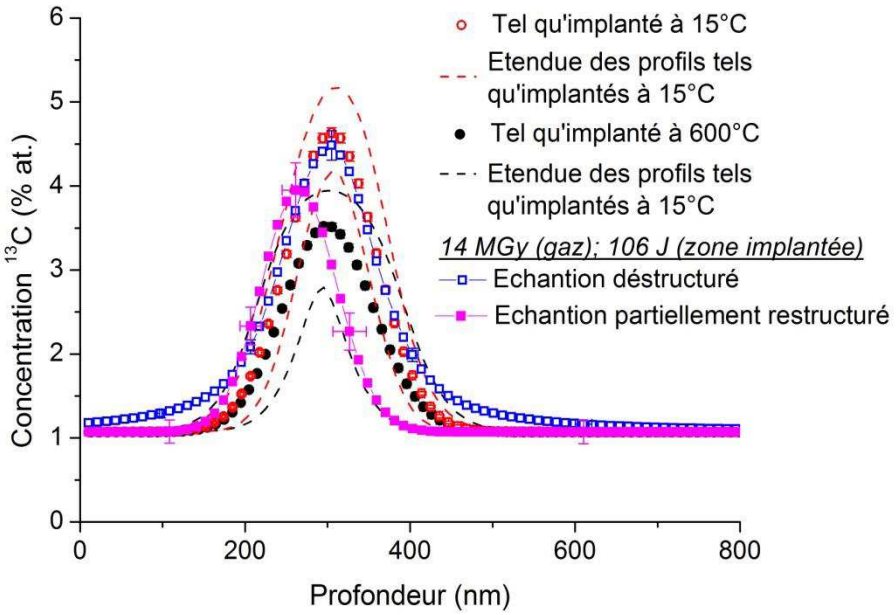


Figure 4-34: Profils moyens de concentration de ^{13}C obtenus par ToF-SIMS sur des échantillons tels qu'implantés à 15 et 600°C puis chauffés à 500°C au contact du gaz UNGG radiolysé et irradiés simultanément par des ions He^{2+} de 647 keV. La dose et l'énergie déposées respectivement dans le gaz et la zone implantée sont respectivement de 14 MGy et 106 J.

Le Tableau 4-13 présente les caractéristiques des profils gaussiens obtenus.

	Tel qu'implanté à 15°C	graphite déstructuré 14 MGy ; 106 J	Tel qu'implanté à 600°C	graphite partiellement restructuré 14 MGy ; 106 J
Rp (nm)	305 ± 3	304 ± 5	295 ± 5	261 ± 16
FWHM (nm)	126 ± 6	141 ± 7	129 ± 5	108 ± 23
Aire (% at.nm)	1332 ± 37	1390 ± 91	1189 ± 34	1185 ± 225

Tableau 4-13 : Caractéristiques des profils de concentration de ^{13}C obtenus par ToF-SIMS sur des échantillons tels qu'implantés à 15 et 600°C puis chauffés à 500°C au contact du gaz UNGG radiolysé et irradiés simultanément par des ions He^{2+} de 647 keV. La dose et l'énergie déposées respectivement dans le gaz et la zone implantée sont respectivement de 14 MGy et 106 J.

Pour l'échantillon initialement moins déstructuré, les valeurs du Tableau 4-13 ne mettent pas en évidence d'élargissement ou de diminution de l'aire du profil. En revanche, un déplacement de ^{13}C semble se produire, mais la Figure 4-34 montre que ce déplacement est contenu dans l'étendue des profils tels qu'implantés à 600°C et donc il ne peut pas être considéré comme significatif. Aucune migration de ^{13}C n'est donc mise en évidence sur l'échantillon initialement moins déstructuré.

En conclusion, pour un TEL de 4,4 x 10^{-4} keV/nm à l'interface graphite/gaz et un pouvoir d'arrêt électronique de 0,4 keV/nm dans la zone implantée, il n'existe pas d'effet synergique de la radiolyse du gaz caloporteur et des excitations électroniques engendrées par les ions He^{2+} sur la mobilité de ^{13}C.

Nous avons également étudié l'influence d'un pouvoir d'arrêt électronique plus important sur la migration de ^{13}C. Les échantillons présentant des états de structure initiale différents ont été irradiés sous vide par un faisceau d'ions Ar^{3+} de 6 MeV. Dans ces conditions, la valeur de S_e est de 3 keV/nm soit 7 fois plus que la valeur de S_e atteinte avec les ions He^{2+} de 647 keV.
Des analyses profilométriques de ^{13}C ont été réalisées par ToF-SIMS. Cependant, l'interférométrie optique a mis en évidence une rugosité extrêmement importante des fonds de cratères conduisant à une erreur de plus de 40 % sur la profondeur analysée rendant les résultats inexploitables. Pour l'heure, ces analyses n'ont pas pu être refaites mais nous présenterons tout de même dans ce qui suit les résultats des analyses Raman réalisées sur l'ensemble des échantillons y compris ceux irradié par les ions argon de 6 MeV.

2.4. Etude de l'évolution de la structure par microspectroscopie Raman

La Figure 4-35 présente les spectres Raman obtenus sur les échantillons de graphite irradiés et/ou placés au contact du gaz radiolysé. Ils ont été regroupés selon l'état de structure initial des échantillons. La figure (a) correspond aux échantillons initialement très déstructurés et la figure (b) à ceux partiellement restructurés. Comme les expériences avec le faisceau d'hélium ont été

réalisées avec des échantillons chauffés à 500°C et que le temps de chauffage peut influencer la restructuration du graphite, nous avons précisé dans la légende les durées des expériences.

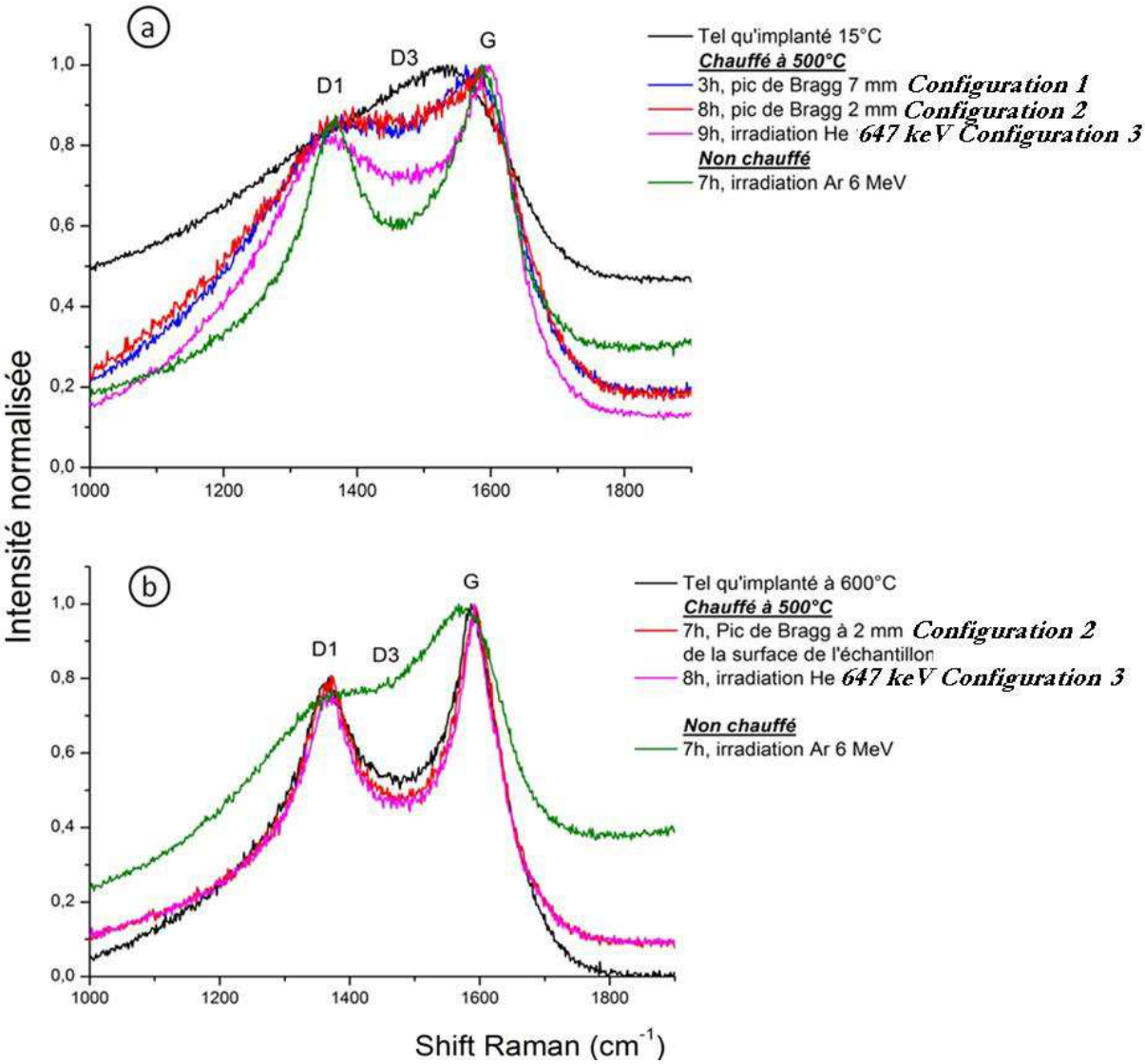


Figure 4-35 : Evolution de la microstructure du graphite implanté en ^{13}C sous l'effet de l'irradiation et de la corrosion radiolytique. (a) graphite initialement déstructuré et (b) graphite initialement restructuré.

Ces spectres sont obtenus sur des zones très brillantes sélectionnées visuellement au microscope optique et qui correspondent a priori à des domaines cohérents dans lesquelles les cristallites sont principalement orientées parallèlement à la surface. Toutefois, en raison de l'hétérogénéité du graphite, il est possible dans certaines de ces zones que le graphite soit localement moins organisé et que cela ne soit pas repérable visuellement. Par contre la microspectroscopie Raman qui est extrêmement sensible au désordre mettra en évidence ces différences. Lorsque les évolutions des spectres Raman sont minimes, il est difficile d'en déduire s'il s'agit d'un effet lié à l'expérience ou bien à la nature de la zone analysée. Aussi nous commenterons dans ce qui suit les tendances générales de l'évolution des spectres Raman.

Nous rappelons que la restructuration du graphite se traduit sur les spectres Raman par une diminution de l'intensité de la bande D3, une diminution de la largeur à mi-hauteur des bandes D1 et G ainsi que par une diminution du rapport des intensités des bande D1 et G (D1/G) par rapport au spectre des profils tels qu'implantés.

La Figure 4-35 (a) montre que l'intensité de la bande D3 diminue systématiquement pour les échantillons chauffés à 500°C quelle que soit la configuration. Néanmoins, le degré de restructuration est d'autant plus important que S_e est élevé dans la zone implantée, donc les excitations électroniques jouent un rôle prépondérant dans la restructuration partielle du graphite initialement très déstructuré.

La Figure 4-35 (b) ne met pas en évidence d'évolution de la structure du graphite lorsque les ions He^{2+} s'arrêtent soit à la surface du graphite (configuration 2) soit plus en profondeur (configuration 3). En revanche, lorsque le graphite est irradié par les ions Ar^{3+} de 6 MeV, l'intensité de la bande D3 augmente et le graphite se déstructure.

En conclusion, ces analyses mettent en avant que les excitations électroniques ne jouent pas le même rôle selon l'état de structure initial du graphite pour un pourvoir d'arrêt inférieur ou égal à 3 keV/nm.

3. Conclusion sur la mobilité de ^{13}C sous l'effet de la température et de l'irradiation

Des traitements thermiques en atmosphère inerte ont été réalisés entre 500 et 1600°C pour étudier la mobilité thermique du ^{13}C implanté simulant le ^{14}C. Il a été mis en évidence que le ^{13}C était stable à des températures inférieures ou égales à 1300°C quel que soit le degré d'organisation structurale du graphite. Il a été nécessaire de monter à plus haute température pour accélérer les mécanismes de migration et les rendre observables. A 1600°C, il semblerait que ^{13}C diffuse et un coefficient de diffusion apparent $D \sim 10^{-19}$ m²/s a été calculé quel que soit l'état initial de désordre du graphite. Cette diffusion à 1600°C est probablement liée à la restructuration du graphite en température qui permettrait au ^{13}C implanté de se réarranger avec d'autres atomes de carbones interstitiels au sein de clusters.
Les effets de l'irradiation du gaz caloporteur et du graphite sur la mobilité du ^{13}C ont été étudiés grâce au dispositif d'irradiation en faisceau extrait de l'IPNL. Différentes configurations expérimentales ont permis d'observer de manière couplée ou découplée les effets de la radiolyse du gaz, des dégâts balistiques et des excitations électroniques sur la mobilité du ^{13}C implanté dans du graphite chauffé à 500°C.
Il a tout d'abord été montré que la radiolyse du gaz ne favorisait pas la migration de ^{13}C lorsque le graphite était simplement placé au contact du gaz radiolysé. Même après la consommation totale du méthane, le graphite ne subit pas de corrosion radiolytique.
Lorsque les He^{2+} pénètrent dans le graphite au-delà de la zone implantée, la radiolyse est maximale à l'interface graphite/gaz (TEL = 4,4 x 10^{-4} keV/nm et S_e= 0,4 keV/nm) le ^{13}C reste stable, quel que soit l'état de structure du graphite même en l'absence de méthane.

En revanche, lorsque les He^{2+} s'arrêtent à l'interface graphite/gaz, un important déplacement de ^{13}C est observé. Il pourrait être la conséquence d'une consommation de la surface par gazéification et/ou un transport du ^{13}C oxydé. Ce déplacement est plus important pour le graphite le plus déstructuré pour lequel un relâchement de ^{13}C a également été observé. L'état de structure semble donc influencer la migration des espèces oxydantes et/ou la migration du ^{13}C oxydé.
De plus, nous n'avons pas pu étudier l'influence du pouvoir d'arrêt électronique sur la migration ^{13}C, mais nous avons montré qu'à fort S_e (3 keV /nm), les excitations électroniques restructuraient le graphite initialement très désordonné alors qu'elles déstructuraient un graphite initialement mieux ordonné.

Partie 2: Etude de la mobilité du précurseur ^{14}N dans le graphite nucléaire

Le graphite placé au contact d'un milieu riche en azote a tendance à incorporer cet élément qui migre au travers des porosités. Ainsi, dans le cas du rondin de graphite vierge SLA2, nous avons montré (chapitre 3, Figure 19) que la concentration en ^{14}N à la surface est comprise entre 200 ppm et 400 ppm tandis qu'elle atteint en moyenne 160 ppm en profondeur. Des analyses profilométriques réalisées par D. Vulpius et ses collègues *[D. Vulpius et al., 2013]* ont montré pour du graphite AVR irradié utilisé comme réflecteur dans le réacteur de recherche allemand fonctionnant à 950°C (température caloporteur), qu'à une profondeur donnée, la concentration en azote augmente en profondeur au-delà d'une centaine de nanomètres après irradiation. La Figure 4-36 illustre ces résultats

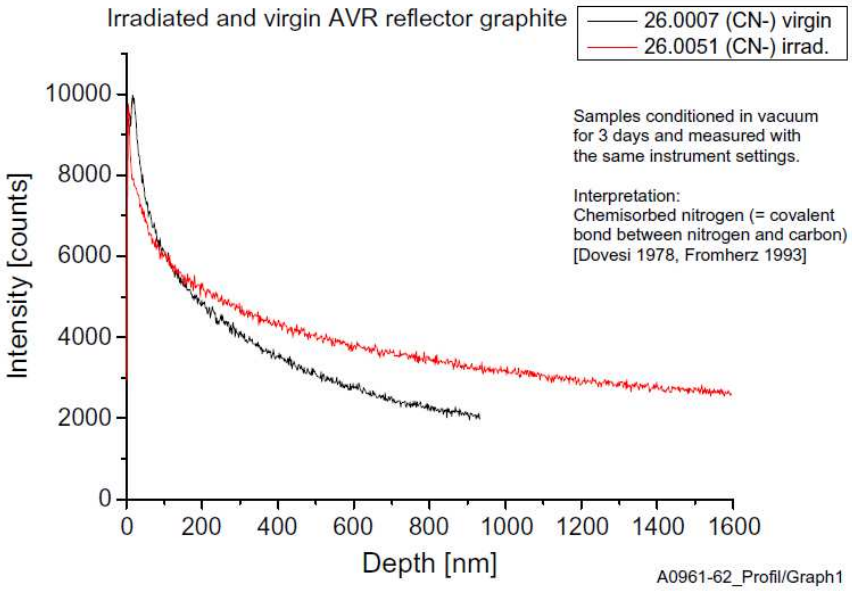


Figure 4-36: Profils de CN^- mesurés par microsonde ionique avant et après irradiation sur le réflecteur graphite du réacteur AVR *[D. Vulpius et al., 2013.*

Partant de ce constat que la concentration en azote évolue dans le graphite au cours de son séjour en réacteur, nous avons cherché à mettre en évidence l'effet de la température et de l'irradiation sur la mobilité de ^{14}N, précurseur de ^{14}C, en réacteur. Ces données sont destinées, rappelons-le, à consolider les conclusions de l'inventaire radiologique en ^{14}C qui indiquent qu'une très faible quantité de ^{14}C restant dans le graphite irradié provient de l'activation neutronique de l'azote.

1. Rôle de la température

1.1. Choix des conditions expérimentales

Pour étudier l'effet de la température sur la mobilité de ^{14}N, nous avons choisi de réaliser un traitement thermique sous vide secondaire à 500°C correspondant à la température maximale du graphite en réacteur. Un premier recuit de 4h a été effectué sur les échantillons implantés en azote à deux fluences (1 x 10^{15} at/cm² et 6 x 10^{16} at/cm²). Pour la plus forte fluence un second recuit de 8h a été réalisé à 500°C.

1.2. Rôle de la fluence d'implantation

Les échantillons implantés à une fluence de 1 x 10^{15} et 6 x 10^{16} at/cm² ont une concentration d'azote au maximum du profil d'implantation d'environ 600 ppm at. et 2,5 % at. respectivement. La Figure 4-37 compare les profils moyens de concentration obtenus par ToF-SIMS sur les échantillons tels qu'implanté et recuits à 500°C. Le graphe (a) concerne les échantillons implantés à la faible fluence et le graphe (b) ceux implantés à forte fluence.

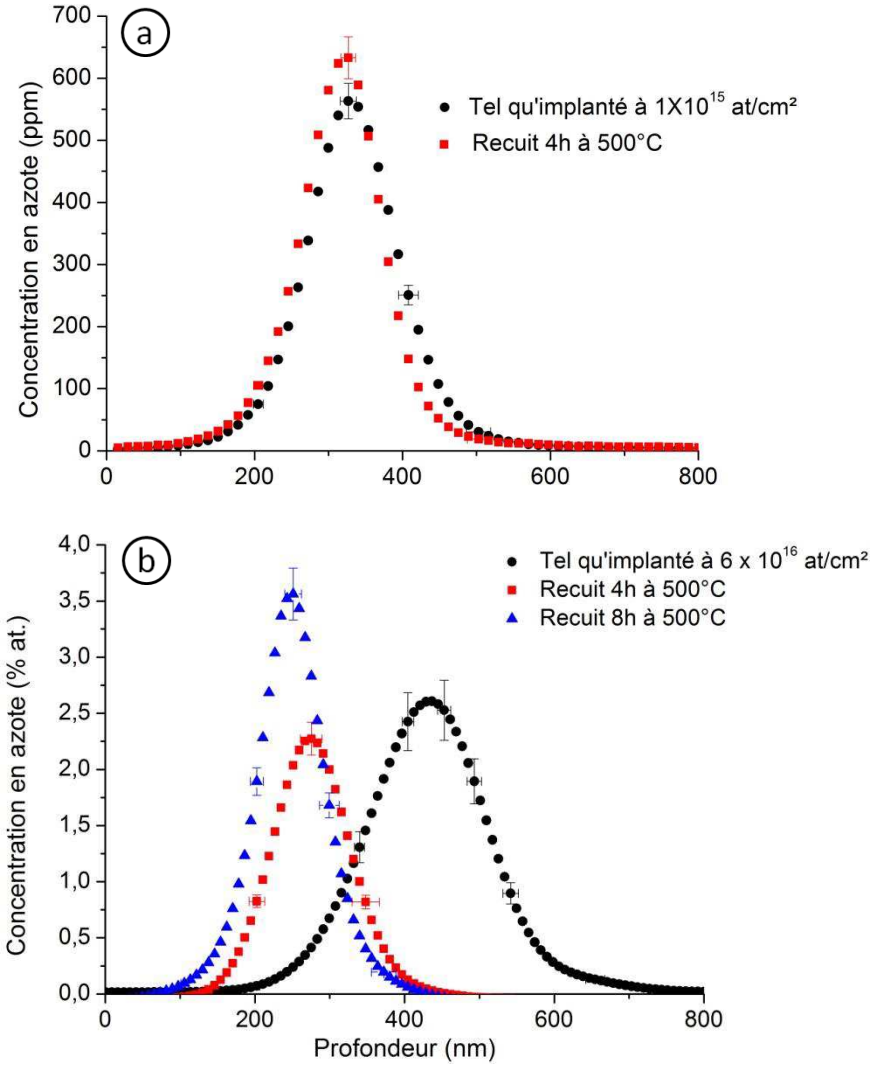


Figure 4-37: Profils moyens de concentration d'azote obtenus par ToF-SIMS sur des échantillons tels qu'implantés et recuits 4h ou 8h sous vide secondaire à 500°C. Sur le graphe (a) les échantillons sont implantés à 1 x 10^{15} at/cm² et sur le graphe (b) à 6 x 10^{16} at/cm²

Le Tableau 4-14 présente les caractéristiques des profils gaussiens ci-dessus.

	Tel qu'implanté à 1 x 10^{15} at/cm²	4h à 500°C (1 x 10^{15} at/cm²)	Tel qu'implanté à 6 x 10^{16} at/cm²	4h à 500°C (6 x 10^{16} at/cm²)	8h à 500°C (6 x 10^{16} at/cm²)
Rp (nm)	354 ± 5	326 ± 6	437 ± 14	275 ± 14	248 ± 11
FWHM (nm)	146 ± 11	135 ± 13	181 ± 18	123 ± 19	100 ± 17
Aire (% at.nm) ou (*) (ppm at.nm)	90 520 ± 4 452 (*)	92 254 ± 4 613 (*)	526 ± 129	273 ± 87	351 ± 70

Tableau 4-14: Caractéristiques des profils de concentration en azote obtenus par ToF-SIMS sur les échantillons tels qu'implantés à 1 x 10^{15} et 6 x 10^{16} at/cm² puis recuits 4h ou 8h sous vide secondaire à 500°C.

La Figure 4-37 (a) ne montre pas d'évolution du profil de concentration d'azote à l'issue du recuit. Cela signifie donc que l'azote implanté à faible fluence est stable thermiquement à 500°C. En revanche, la Figure 4-37 (b) met en évidence un déplacement apparent de l'azote vers la surface du même ordre de grandeur pour les deux temps de recuit, de même qu'un affinement des profils et une augmentation de la concentration d'azote au Rp après 8h de recuit. De plus un relâchement d'environ 40 % est observé dans les deux cas. Ce déplacement peut être attribué à un transport d'azote car à cette température et en atmosphère inerte le graphite ne s'oxydant pas, il ne peut pas s'agir d'une consommation de la surface de l'échantillon. A partir des valeurs du Tableau 4-14 et de la relation (2), nous avons calculé que la vitesse de transport de l'azote lors du recuit de 4h est de 1 x 10^{-11} m/s, alors qu'elle est de 7 x 10^{-12} m/s lors du recuit de 8h. Ainsi, la vitesse de transport diminue lorsque le temps de recuit augmente. Il semblerait que le transport de l'azote soit ralenti ou que l'azote soit bloqué dans une zone proche de la surface après 8h de recuit.
Pour approfondir ces résultats, des analyses par microspectroscopie Raman ont été réalisées et sont présentées dans la partie suivante.

1.3. Etude de l'évolution de la structure du graphite par microspectroscopie Raman

La Figure 4-38 présente les spectres Raman mesurés sur les échantillons implantés aux deux fluences puis recuits 4h à 500°C. Le recuit de 8h ayant été réalisé après notre dernière campagne d'analyse Raman, l'échantillon n'a pas pu être analysé. Nous rappelons que l'effet de l'implantation ionique d'azote aux deux fluences étudiées a été discuté dans le chapitre 3.

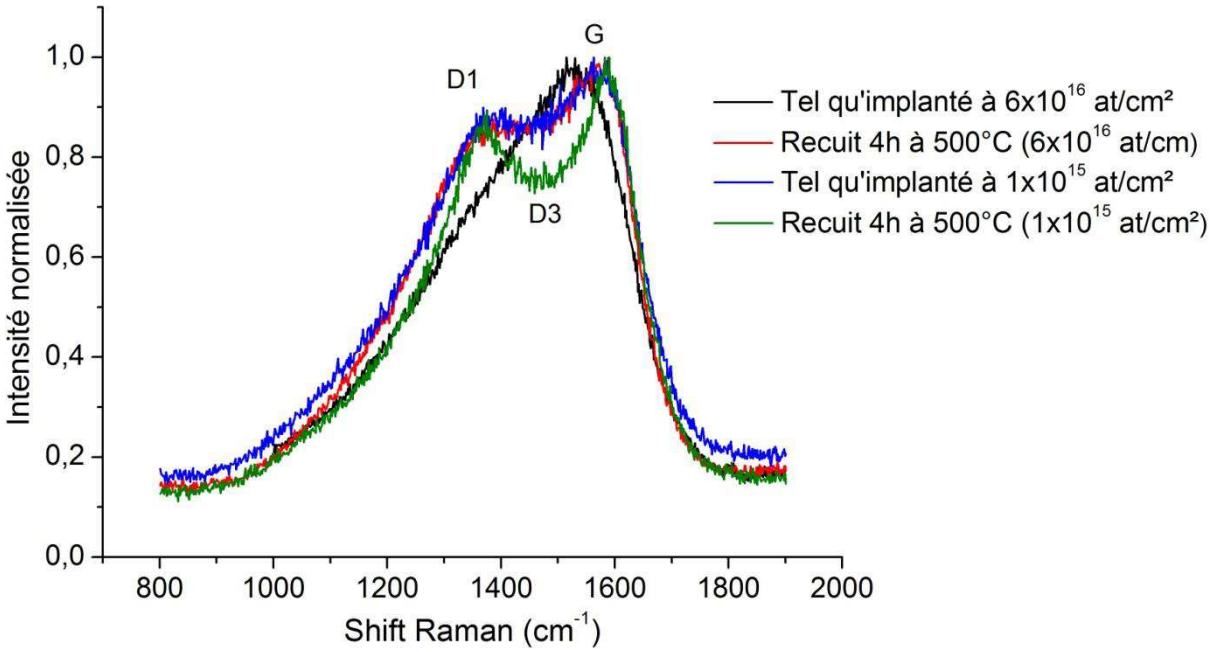


Figure 4-38 : Spectres Raman enregistrés sur des échantillons tels qu'implantés en azote à des fluences de 1 x 10^{15} et 6 x 10^{16} at/cm² et recuit 4h à 500°C sous atmosphère inerte

La Figure 4-38 montre que pour les deux fluences, la température restructure le graphite puisque l'intensité de la bande D3 diminue et que les bandes D1 et G peuvent à nouveau être distinguées. A l'issue du recuit de 4h, l'échantillon implanté à faible fluence est mieux restructuré que l'échantillon implanté à forte fluence.

1.4. Discussion des résultats

Le traitement thermique à 500°C a permis de mettre en évidence une différence de comportement migratoire de l'azote pour les fluences d'implantation de 10^{15} et 6 x 10^{16} at/cm². Le processus d'implantation génère un endommagement qui désordonne la structure du graphite d'autant plus que la fluence est élevée. A la fluence la plus élevée, l'implantation génère théoriquement un maximum de 8 dpa, comparativement à la fluence la plus faible qui génère seulement 0,1 dpa. A ce processus physique d'endommagement se rajoute l'effet de la concentration en azote. Nous discuterons ici des effets liés à l'endommagement du graphite.

Nous avons vu dans le chapitre 3 (partie 4.2.1), que l'implantation en ^{13}C à une fluence de 6 x 10^{16} at/cm² résultait en une fragmentation des plans graphènes alors orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres. Nous supposons donc que l'implantation ionique d'azote à cette même fluence, fait évoluer la microstructure du graphite de la même façon dans la mesure où les masses de ces deux atomes sont proches. Pour la fluence de 5 x 10^{15} at/cm², nous n'avons pas de clichés MET permettant de définir l'étendue des plans graphènes. Cependant les analyses Raman ont montré que l'échantillon n'est pas complètement amorphe puisque les bandes D1 et G se distinguent toujours malgré une importante contribution de la bande D3. Dans ces conditions, il

est possible de supposer qu'à 6 x 10^{16} at/cm², le morcellement des plans graphènes induit par l'implantation offre un court-circuit de migration vers la surface comme le schématise en rouge la Figure 4-39 qui représente un graphite (a) peu déstructuré et (b) très déstructuré *[M.Gouider, 2004]*.

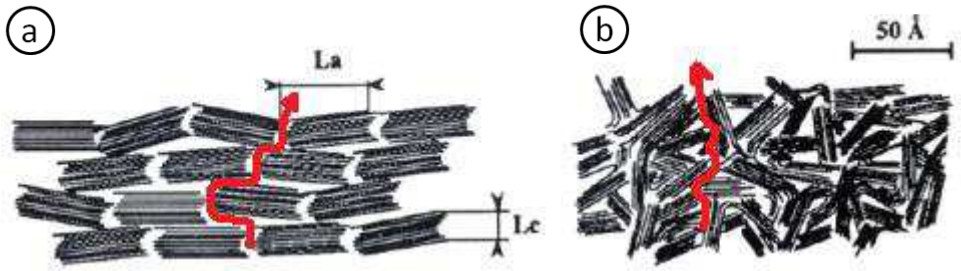


Figure 4-39 : Schématisation de l'influence possible de la déstructuration du graphite sur la migration de l'azote implanté. Ce schéma utilise une représentation d'un graphite (a) peu déstructuré et (b) très déstructuré issue de *[M.Gouider, 2004]*

En résumé, à 10^{15} at/cm², pour un graphite assez largement déstructuré, nous avons observé une stabilité thermique de l'azote. L'implantation à 6x10^{16} at/cm² amorphise quasiment le graphite et un recuit de 4h à 500°C induit un transport significatif de l'azote vers la surface tout en restructurant le graphite vers un état proche de celui du tel qu'implanté à 10^{15} at/cm². En augmentant la durée du recuit jusqu'à 8h sur ce dernier échantillon, l'azote reste immobile, ce qui semble indiquer que c'est l'état de structure atteint après 4h de recuit qui empêche la migration (courbes bleue et rouge sur la Figure 4-38).

2. Rôle de l'irradiation et de la corrosion radiolytique

Le dispositif expérimental utilisé pour cette étude est le même que celui présenté dans la partie 1-2.1. Nous avons étudié plus particulièrement ici **(i)** l'effet de la distance entre le pic de Bragg et l'interface graphite/gaz, **(ii)** l'effet conjoint de la radiolyse du gaz et des excitations électroniques dans la zone implantée ainsi que **(iii)** l'effet du pouvoir d'arrêt électronique. A l'issue des expériences, les analyses profilométriques ont été réalisées par ToF-SIMS, l'évolution de la microstructure du graphite a été suivie par microspectroscopie Raman et enfin, la spéciation de l'azote a été étudiée par Spectroscopie de Photoélectrons (XPS) sur des graphites vierges, tel qu'implantés et irradiés aux ions Ar^{3+} de 1,5 et 6 MeV. Toutes ces expériences ont été réalisées sur des échantillons fortement implantés en azote à une fluence de **6 x 10^{16} at/cm² et chauffés à 500°C lors de l'irradiation**.

2.1. Effet de la radiolyse du gaz UNGG

Les échantillons de graphite implantés en ^{14}N ont été chauffés pendant environ 6h à 500°C au contact du gaz radiolysé dans deux géométries distinctes correspondant aux configurations « 1 » (Pic de Bragg à 7 mm de l'interface graphite/gaz) et « 2 » (Pic de Bragg à 2 mm de l'interface) (cf partie 1- 2.2.1). Une dose de 15 MGy a été atteinte dans le gaz à la fin de ces expériences après

environ 7h. La Figure 4-40 présente les profils de concentration obtenus et les compare au profil moyen tel qu'implanté. Lorsque l'hétérogénéité des profils est trop importante pour calculer un profil moyen, les profils sont présentés individuellement et sont appelés dans la légende profils 1, 2 ou 3.

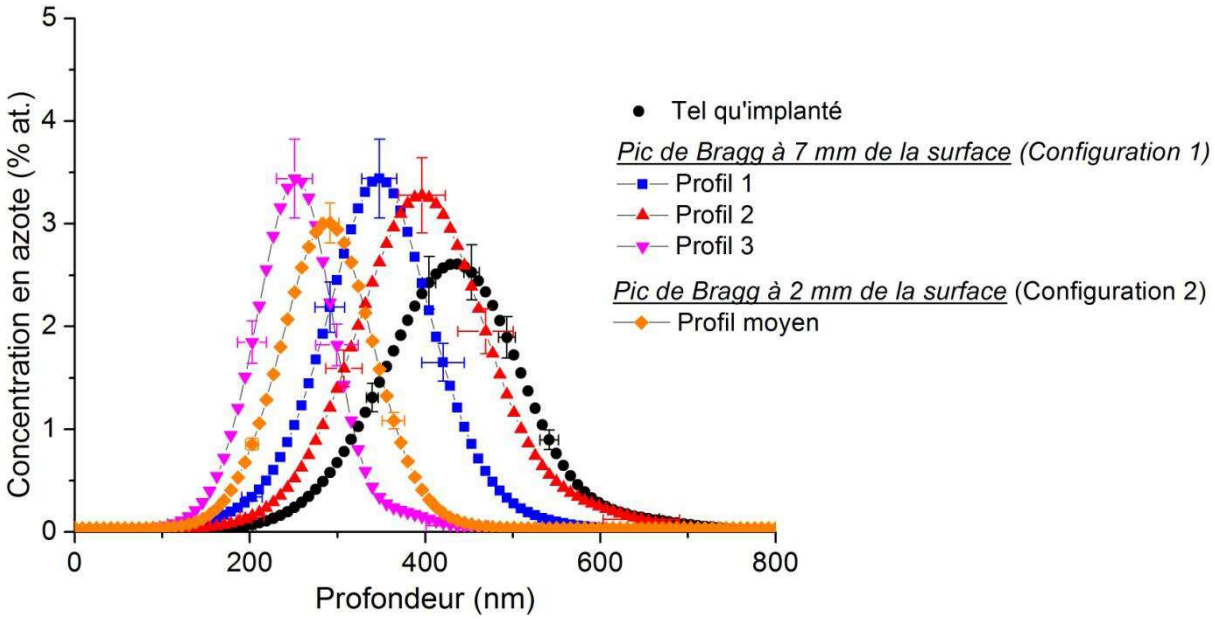


Figure 4-40: Profils de concentration d'azote obtenus par ToF-SIMS sur un échantillon tel qu'implanté et sur deux échantillons chauffés à 500°C et placés dans deux configurations au contact du gaz radiolysé jusqu'à 15 MGy. La distance entre le pic de Bragg et l'interface graphite/gaz est de 2 ou 7 mm.

Le Tableau 4-15 présente les caractéristiques des profils ci-dessus.

	Tel qu'implanté	Configuration 1 (Profil 1)	(Profil 2)	(Profil 3)	configuration 2 (Profil moyen)
Rp (nm)	437 ± 14	348 ± 20	396 ± 27	251 ± 20	211 ± 6
FWHM (nm)	181 ± 18	148 ± 27	174 ± 38	103 ± 28	75 ± 8
Aire (% at.nm)	526 ± 129	548 ± 197	634 ± 240	406 ± 179	317 ± 74

Tableau 4-15: Caractéristiques des profils de concentration d'azote obtenus sur un échantillon tel qu'implanté et sur deux échantillons chauffés à 500°C pendant 6h au contact d'un gaz radiolysé jusqu'à 15 MGy. La distance entre le pic de Bragg et l'interface graphite/gaz est de 2 ou 7 mm.

La Figure 4-40 montre tout d'abord que les profils sont très hétérogènes. En effet, les valeurs du Tableau 4-15 indiquent que le déplacement apparent de l'azote vers la surface est compris entre 40 ± 30 nm et 186 ± 25 nm. Les évolutions les plus significatives sont un affinement et une augmentation de la concentration au maximum des profils. En raison de l'incertitude sur les mesures, nous n'avons pas pu quantifier de relâchement dans la configuration 1 mais un

relâchement d'environ 40 % est observé en configuration 2 qui est du même ordre que ce que nous avons pu observer lors des recuits thermiques.

Dans la configuration 1, pour l'étude de la migration de ^{13}C, nous n'avions pas mis en évidence de corrosion de la surface du graphite. Par analogie, on peut donc en déduire que le déplacement apparent observé correspond à un transport de l'azote. Les vitesses de transport associées sont comprises entre 2×10^{-12} et 9×10^{-12} m/s, ce qui est de l'ordre de grandeur de ce qui a été obtenu lors du recuit de 8h à 500°C sous vide secondaire. Les effets de la radiolyse loin de l'interface graphite gaz ne semblent pas favoriser la migration de l'azote et les transports observés résultent plus probablement des effets de la température.
Dans la configuration 2, un déplacement de ^{13}C avait été observé précédemment, mais nous n'avions pu trancher entre un transport ou une consommation de la surface (Partie 1 - 2.2.2). Nos conclusions sont les mêmes pour l'azote.

<u>En conclusion</u>, cette étude ne met pas en évidence d'effet de synergie entre la température et la radiolyse du gaz UNGG susceptible de favoriser la mobilité de l'azote implanté à forte fluence.

2.2. <u>Effet de l'irradiation simultanée du gaz et de l'échantillon</u>

Cette expérience est réalisée dans la configuration 3 (cf partie 1 – 2.3.1). L'échantillon a été chauffé à 500°C au contact du gaz radiolysé et a été irradié simultanément par des ions He^{2+} de 1 MeV[2] pendant environ 9h. La dose et l'énergie déposées respectivement dans le gaz et la zone implantée sont de 13,5 MGy et 730 J. La Figure 4-41 compare les profils de concentration d'azote avec le profil moyen tel qu'implanté. Le Tableau 4-16 rassemble les caractéristiques de ces profils.

[2] Dans l'étude de la migration de ^{13}C, les ions He^{2+} pénètrent le graphite avec une énergie plus faible de 647 keV car l'échantillon était un peu moins épais et le parcours des ions dans le gaz était de ce fait plus important. Cette différence d'énergie n'influence pas significativement la valeur du pouvoir d'arrêt électronique dans la zone implantée que l'on peut donc toujours évaluer à 0,4 keV/nm.

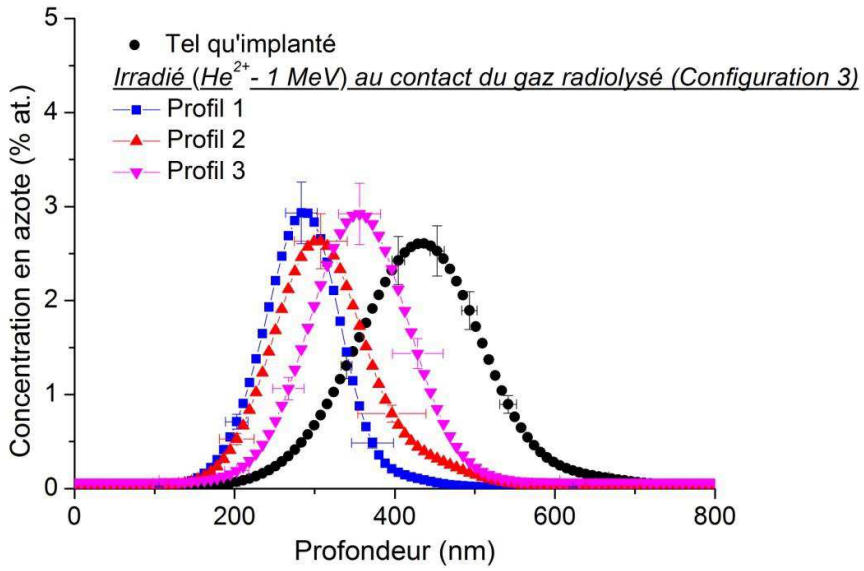


Figure 4-41: Profils de concentration d'azote obtenus par ToF-SIMS sur un échantillon tel qu'implanté et sur un échantillon chauffé à 500°C au contact du gaz UNGG radiolysé et irradié simultanément par des ions He^{2+} de 1 MeV. La dose et l'énergie déposées respectivement dans le gaz et la zone implantée sont respectivement de 13,5 MGy et 730 J.

	Tel qu'implanté	Configuration 3 (Profil 1)	(Profil 2)	(Profil 3)
Rp (nm)	437 ± 14	283 ± 20	307 ± 33	356 ± 26
FWHM (nm)	181 ± 18	111 ± 28	136 ± 46	143 ± 38
Aire (% at.nm)	526 ± 129	363 ± 151	410 ± 208	489 ± 197

Tableau 4-16: Caractéristiques des profils de concentration d'azote obtenus par ToF-SIMS sur un échantillon tel qu'implanté et sur un échantillon chauffé à 500°C au contact du gaz UNGG radiolysé et irradié simultanément par des ions He^{2+} de 1 MeV. La dose et l'énergie déposées dans le gaz et la zone implantée sont respectivement de 13,5 MGy et 730 J.

Les profils mesurés après l'irradiation présentent une forte hétérogénéité en termes de déplacements apparents de l'azote vers la surface. Ces derniers sont compris entre 81 ± 30 nm et 153 ± 24 nm. De plus, aucun relâchement n'a pu être mesuré et seul le profil 1 présente une diminution de FWHM.

Dans ces mêmes conditions, aucune consommation de la surface de l'échantillon n'avait été observée lors de l'étude de la migration ^{13}C. Aussi, nous pouvons attribuer ce déplacement à un transport de l'azote vers la surface. La vitesse de transport moyenne est de 4×10^{-12} m/s.

<u>En conclusion</u>, il n'y a pas d'effets synergiques de la température, de la radiolyse du gaz et des excitations électroniques susceptibles de favoriser le transport de l'azote lorsque le pouvoir d'arrêt électronique est de 0,4 keV/nm.

2.3. Influence du pouvoir d'arrêt électronique

Pour étudier l'influence de la valeur du pouvoir d'arrêt électronique, S_e, des irradiations sous faisceaux d'argon de 1,5 et 6 MeV ont été réalisées. La Figure 4-42 présente l'évolution en profondeur des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire du graphite de densité 2,2 pour ces faisceaux.

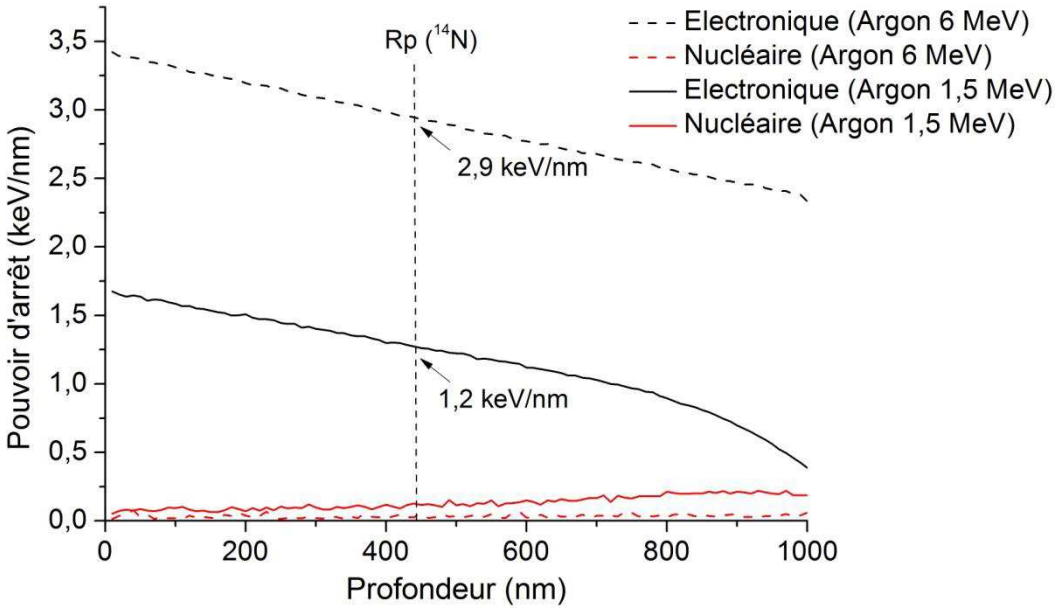


Figure 4-42: Evolution en profondeur du pouvoir d'arrêt électronique (en noir) et nucléaire (en rouge) du graphite pour des faisceaux d'argon d'énergies incidentes de 1,5 et 6 MeV (en tiretés)

Au maximum du profil de concentration de l'azote tel qu'implanté, à environ 440 nm de profondeur, S_e vaut 1,2 keV/nm pour des ions Ar^{2+} ayant une énergie incidente de 1,5 MeV et 2,9 keV/nm pour les ions Ar^{3+}de 6 MeV. Ces valeurs sont respectivement plus 3 et 7 fois supérieures au S_e du graphite pour des ions He^{2+} de 1 MeV.

Les échantillons ont été chauffés à 500°C pendant l'irradiation de 7h. Les quantités d'énergie déposées dans la zone implantée par les ions argon de 1,5 et 6 MeV sont respectivement de 170 et 560 J.

La Figure 4-43 compare les profils de concentration d'azote obtenus par ToF-SIMS sur les échantillons irradiés aux ions argon (a) de 1,5 MeV ou (b) de 6 MeV avec le profil moyen tel qu'implanté. Le Tableau 4-17 rassemble les caractéristiques de ces profils.

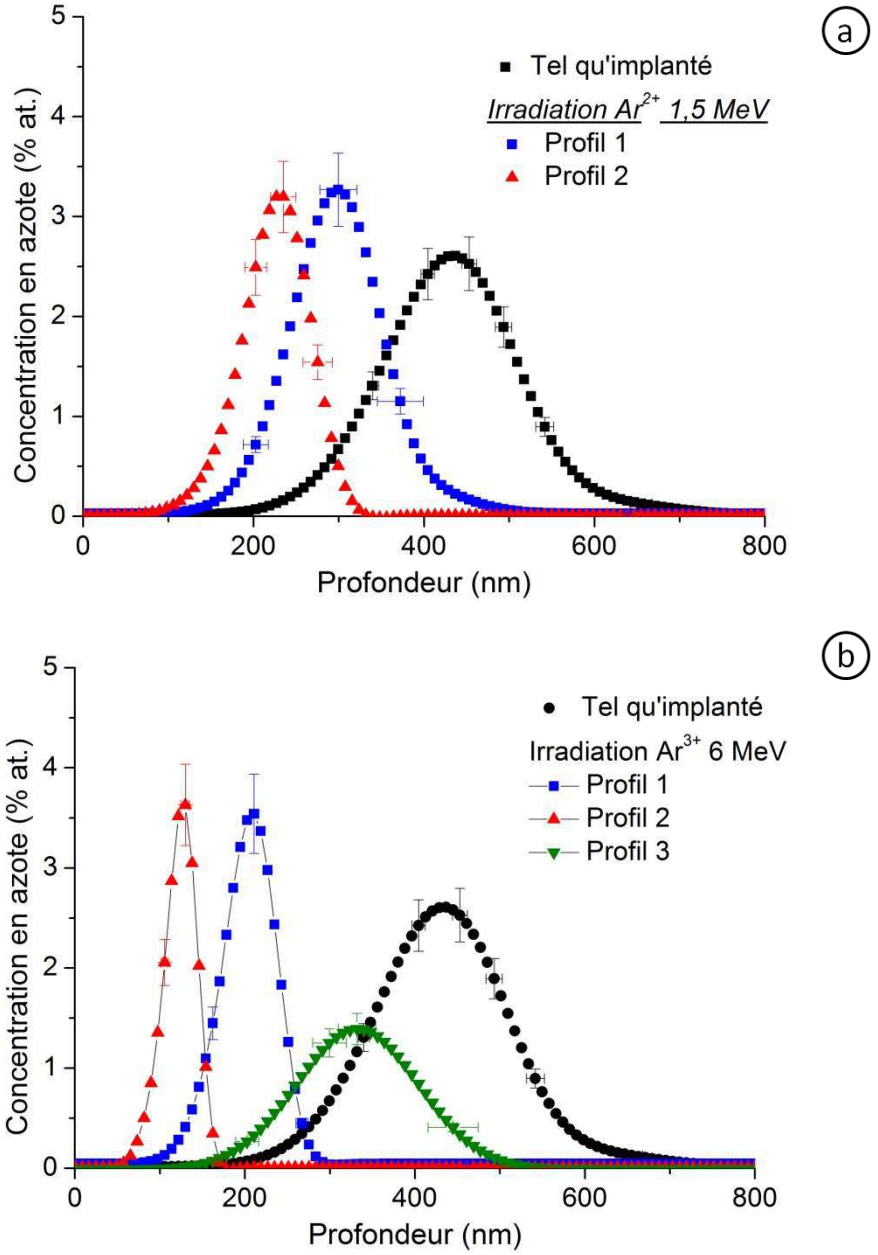


Figure 4-43: Profils de concentration d'azote obtenus par ToF-SIMS sur un échantillon tel qu'implanté et sur des échantillons chauffés à 500°C et irradiés simultanément sous vide par des ions (a) Ar^{2+} de 1,5 MeV ou (b) Ar^{3+} de 6 MeV . L'énergie déposée dans la zone implantée est respectivement de 170 et 560 J.

	Tel qu'implanté	Irradiation Ar^{2+} 1,5 MeV (Profil 1)	(Profil 2)	irradiation Ar^{3+} 6 MeV (Profil 1)	(Profil 2)	(Profil 3)
Rp (nm)	437 ± 14	299 ± 22	227 ± 14	211 ± 6	130 ± 7	332 ± 22
FWHM (nm)	181 ± 18	124 ± 31	91 ± 19	75 ± 8	45 ± 10	170 ± 31
Aire (% at.nm)	526 ± 129	460 ± 183	322 ± 125	317 ± 74	180 ± 54	245 ± 88

Tableau 4-17: Caractéristiques des profils de concentration d'azote obtenus par ToF-SIMS sur un échantillon tel qu'implanté et sur des échantillons chauffés à 500°C et irradiés simultanément sous vide par des ions (a) Ar^{2+} de 1,5 MeV ou (b) Ar^{3+} de 6 MeV . L'énergie déposée dans la zone implantée est respectivement de 170 et 560 J.

La Figure 4-43 (a) montre un déplacement apparent, un affinement ainsi qu'une augmentation de la concentration au maximum des profils de concentration d'azote après irradiation. Dans le cas du profil 2, un relâchement d'environ 40 % est observé.
La Figure 4-43 (b) montre également un déplacement apparent des profils de concentration. A l'exception du profil 3, les largeurs à mi-hauteur des profils rétrécissent et la concentration d'azote au maximum augmente fortement. Un relâchement compris entre 40 et 66 % est observé sur ces trois profils.

Bien que l'irradiation ait été réalisée sous vide, il est possible que l'air présent dans les pores du graphite soit radiolysé et oxyde l'échantillon. Or les clichés MEB confirment l'absence d'oxydation en surface. Ainsi, nous pouvons attribuer les déplacements apparents observés à un transport de l'azote. Dans chaque cas, une vitesse de transport moyenne a pu être calculée. Elle est de 7 x 10^{-12} m/s pour l'irradiation aux ions argon de 1,5 MeV et de 9 x 10^{-12} m/s pour celle aux ions argon de 6 MeV (le profil 3 étant singulier, n'a pas été pris en compte pour ce calcul). Il est important de souligner que le transport induit par les Ar de 6 MeV (2,9 keV/nm) est significativement plus important que ce qui a été observé pour des S_e plus faibles.

<u>En conclusion,</u> l'augmentation du pouvoir d'arrêt électronique semble augmenter la vitesse de transport.

2.4. <u>Evolution de la microstructure du graphite sous l'effet de l'irradiation et de la corrosion radiolytique</u>

A l'issue des expériences d'irradiation, l'état de la microstructure des échantillons a été analysé par microspectroscopie Raman. La Figure 4-44 présente les spectres Raman obtenus.

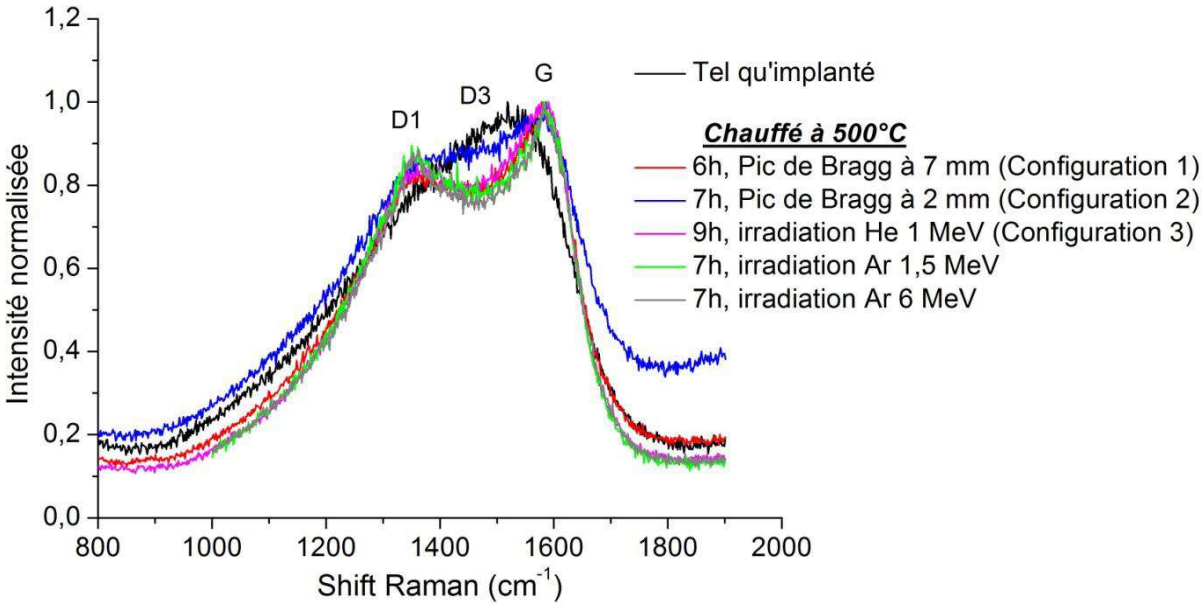


Figure 4-44 : Spectres Raman obtenus sur les échantillons implantés en azote à une fluence de 6 x 10^{16} at/cm² et irradiés à 500°C par des faisceaux d'ions hélium et argon.

La Figure 4-44 montre pour tous les spectres une diminution de la bande D3 ce qui indique que tous les échantillons se restructurent au cours des irradiations en température. L'échantillon irradié en configuration 2 est le plus déstructuré, ce qui est probablement dû au fait que les ions He^{2+} s'arrêtent à la surface du graphite. Les spectres Raman des autres échantillons sont quasiment superposables alors que le nombre de dpa théoriques causés en proche surface par l'irradiation augmente de façon croissante selon l'ordre suivant (les fluences d'irradiation sont rappelées ci-dessous):

Aussi, comme les irradiations ont été réalisées à une température similaire pendant des temps proches, ce résultat semble indiquer que **les excitations électroniques contribuent à restructurer partiellement l'échantillon.**

2.5. Spéciation de l'azote

Pour essayer de comprendre le comportement migratoire de l'azote, nous nous sommes intéressés à sa spéciation dans l'échantillon irradié aux ions Ar^{3+} de 6 MeV, pour lequel le transport le plus important a été observé. Les échantillons vierges tels qu'implantés en azote et

irradiés ont été analysés grâce à la technique XPS par C. Grossiord chez « Science et Surface ». L'instrument utilisé est un PHI Quantera SXM possédant un seuil de détection des éléments de 0,1 à 0, 5 % at. Les caractérisations ont tout d'abord été réalisées sans abrasion et ce en différents points afin de vérifier l'homogénéité des concentrations. Ensuite, après abrasion ionique du graphite, la spéciation de l'azote implantée a été caractérisée en profondeur. Neufs mesures ont été réalisées à différentes profondeurs.

La Figure 4-45 présente les spectres de survol XPS réalisés sur les échantillons (a) vierge et tel qu'implanté et (b) irradié (appelé traité sur le spectre).

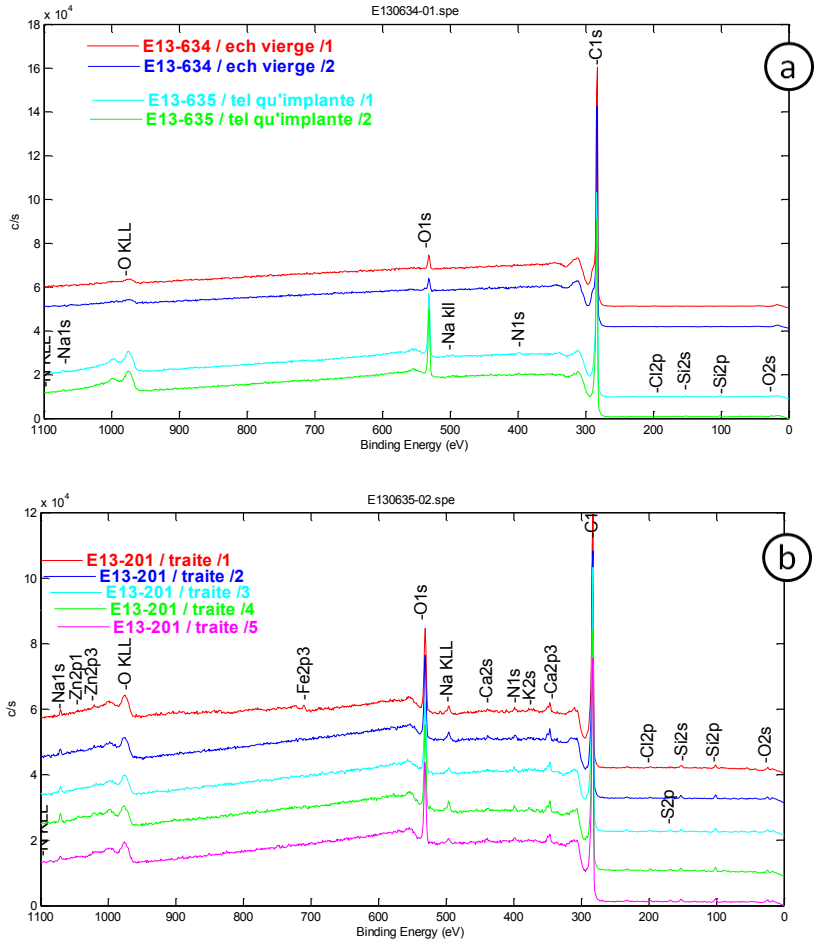


Figure 4-45: Spectres de survol XPS d'échantillons de graphite (a) vierge et tel qu'implanté en ^{14}N et (b) implanté en ^{14}N et irradié par des argons de 6 MeV à une fluence ~2 x 10^{15} at/cm². L'implantation en azote a été réalisée à température ambiante à une fluence de 6 x 10^{16} at/cm² à environ 400 nm de profondeur.

Les échantillons étant majoritairement composés de carbone, le pic C 1s situé à une énergie de liaison de 284,6 ± 0,2 eV est le plus intense. Le pic N 1s de l'azote peut être décomposé en trois composantes situées aux énergies de liaison suivantes : N(I) = 398,3 eV; N(II) = 400 eV et N(III) = 402 eV.

Selon la littérature, la composante N(III) correspond à un atome d'azote lié à un atome d'oxygène. Le décalage du pic vers les plus hautes énergies est dû à l'électronégativité de

l'oxygène. La nature des fonctions chimiques attribuées aux composantes N(I) et N(II) diffère selon les auteurs mais tous sont d'accord pour dire qu'il s'agit d'un atome d'azote lié par simple ou double liaison à un atome de carbone *[H.Okuno; Z. W. Deng and R. Souda, 2002; S.M.McCrory, 2011]*. L'identification d'une fonction chimique précise n'est pas aisée dans la mesure où la position du pic correspondant est influencée par la spéciation du carbone auquel est lié l'azote. Or, dans le cas du graphite implanté, nous ne savons pas si l'azote est lié à un atome de carbone des plans graphènes ou à un atome de carbone interstitiel. Ainsi, nous ne pourrons pas conclure quant à la nature exacte des liaisons chimiques impliquées. Il est à souligner que selon Deng *[Z. W. Deng and R. Souda, 2002]* la fonction nitrile C≡ *N* pourrait contribuer au pic N(I).
La Figure 4-46 présente un exemple de déconvolution du pic N 1s selon les trois composantes citées ci-dessus.

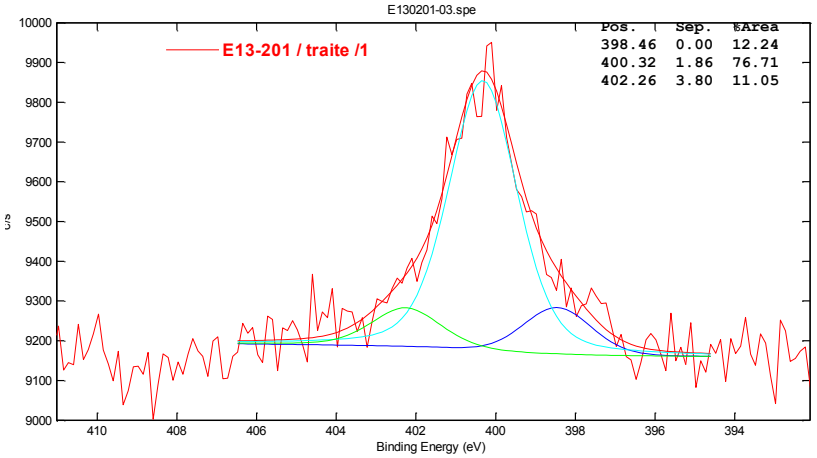


Figure 4-46 : Exemple de déconvolution du pic N 1s selon trois composantes aux énergies de liaisons de 398,3 eV , 400 eV, 402 eV.

Le Tableau 4-18 indique la contribution en pourcentage atomique des principales espèces détectées en surface de ces échantillons à savoir le carbone, l'oxygène et l'azote et précise la nature des autres espèces présentes en plus faible quantité.

	C	O	N	autres
Vierge - pt 1	97.4	2.6	0.03	-
- pt 2	97.3	2.6	0.07	
Tel qu'implanté - pt 1	87.4	12.3	0.3	Si, Cl, Na
- pt 2	85.5	14.1	0.4	
Traité - pt 1	84.8	14.1	1.1	Na, Zn, Ca, K, Si, S, Cl, Fe
- pt 2	84.9	14.1	1.0	
- pt 3	86.8	12.2	1.0	
- pt 4	84.4	14.4	1.2	
- pt 5	85.6	13.4	1.0	

Tableau 4-18 : Compositions atomiques (exprimés en %) du graphite vierge, tel qu'implanté et irradié, déterminés à partir des spectres de survol XPS.

D'après le Tableau 4-18, l'impureté la plus abondante en surface des échantillons est l'oxygène. En comparant les teneurs mesurées sur les trois échantillons, nous constatons que, par rapport au graphite vierge, sa concentration est en moyenne 5 fois plus importante après l'implantation ionique à une fluence de 6 x 10^{16} at/cm² et ne varie pas ensuite sous l'effet de l'irradiation.
La seconde impureté la plus abondante est l'azote, avec une concentration moyenne de 500 ppm sur le graphite vierge. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les concentrations que nous avions déterminées par SIMS dans le chapitre 3 (partie 4.1.3). Après implantation ionique, la concentration d'azote est 8 fois plus importante que pour du vierge et contrairement à l'oxygène, elle augmente encore après irradiation jusqu'à atteindre 1,1 % at. en moyenne.

Suite à l'implantation ionique, l'augmentation en surface de la concentration en impuretés peut être attribuée à l'endommagement du graphite et donc à l'augmentation du nombre de sites actifs sur lesquels les atomes d'oxygène et d'azote peuvent se fixer. De plus, l'augmentation de la concentration d'azote à la surface d'un graphite irradié, déjà mis en évidence par S.M. McCrory *[S.M.McCrory, 2011]* (cf chapitre 2), est confirmée ici.

L'évolution de la spéciation de l'azote au cours de l'implantation et de l'irradiation par l'argon, a été quantifiée en déconvoluant le pic N 1s des spectres de survol XPS obtenus en surface et en profondeur des échantillons. Le Tableau 4-19 récapitule pour chaque échantillon les proportions moyennes des trois composantes du pic N 1s.

	N(I) : 398.2 eV	N(II) : 400.0 eV	N(III) : 402.0 eV
Vierge (surface)	-	70	30
Tel qu'implanté (surface)	-	87	13
Irradié Ar 6 MeV (surface)	22	69	9
Tel qu'implanté (profondeur)	58	42	-
Irradié Ar 6 MeV (profondeur)	56	44	-

Tableau 4-19 : Proportions moyennes des différentes formes chimiques de l'azote mesurées en surface et en profondeur dans du graphite vierge, tel qu'implanté en azote à 6 x 10^{16} at/cm² et implanté en azote puis irradié par des ions Ar^{3+} de 6 MeV.

Le Tableau 4-19 montre qu'en surface du graphite vierge, 30 % de l'azote est lié avec de l'oxygène et que cette proportion diminue lorsque le graphite est implanté ou irradié. A 100 nm de profondeur en moyenne, la composante N(III) disparaît ce qui indique que l'azote implanté est très majoritairement lié au carbone. En ce qui concerne cet azote lié avec du carbone, nous constatons que la composante N(I) apparaît en surface lors de l'irradiation aux ions Ar^{3+}. Sachant que cette contribution n'est pas détectée après implantation, il se peut que l'évolution de la spéciation de l'azote de surface soit liée à un effet du dE/dx électronique. En profondeur, la spéciation de l'azote implanté à environ 400 nm se répartit environ à 50% / 50% entre les composantes N(I) et N(II). Lorsque l'azote est très en surface (~100 nm) après l'irradiation aux ions Ar^{3+}, sa spéciation n'évolue pas. Dans tous les cas, les résultats semblent indiquer que le transport observé sur les profils de concentration pourrait correspondre à une migration moléculaire sous forme (C-N, C=N voire C≡N) éventuellement contrôlée par des séquences de dissociation et de recombinaison, comme cela a été proposé par H. Atsumi *[H. Atsumi, 2003]* pour la diffusion de l'hydrogène dans le graphite nucléaire. De plus, sachant que l'irradiation ne modifie pas la spéciation de l'azote, on peut supposer que le blocage de l'azote à moins de 200 nm de la surface ne soit pas lié à sa spéciation mais plutôt à l'état de structure du graphite en extrême surface. En effet, rappelons d'une part que nous avons poli la surface des échantillons. Or, le polissage induit un glissement des plans graphènes les uns sur les autres. Cela s'explique pas le fait que les liaisons de type Van der Waals entre les plans graphènes sont beaucoup plus fragiles que les liaisons entre les carbones au sein des plans graphènes. Ce glissement de plans les uns sur les autres pourrait alors constituer une barrière à la diffusion moléculaire. D'autre part, nous avons déjà discuté du fait que le graphite en surface, moins déstructuré par l'implantation, se restructurait plus vite en température et donc qu'un gradient de désordre existait entre le Rp du profil et la surface de l'échantillon. Aussi la restructuration progressive des plans graphènes potentiellement plus avancée en surface pourrait agir comme barrière à la diffusion de l'azote.

3. Conclusion sur la mobilité de ^{14}N sous l'effet de la température et de l'irradiation

Le comportement thermique de l'azote, précurseur du ^{14}C en réacteur, a été étudié en atmosphère inerte à 500°C (température maximale du graphite en réacteur). Il a été mis en évidence que l'azote était mobile dans un graphite très déstructuré (8 dpa) et stable dans un graphite moins déstructuré (0,1 dpa). Les principaux mécanismes de migration mis en évidence sont un transport et un relâchement d'environ 40 % en moyenne (lorsque l'incertitude des mesures permet de le quantifier). Une vitesse moyenne de transport de l'ordre de 10^{-11} m/s a été calculée pour l'échantillon recuit pendant 4h. Sur les échantillons très déstructurés, au-delà de 4h de recuit à 500°C, l'azote est « bloqué » à proximité de la surface. Ce phénomène est très probablement dû à la restructuration du graphite sous l'effet de la température qui est plus rapide en surface car la déstructuration liée à l'implantation ionique y est moindre. Toutefois, nous ne pouvons pas écarter l'hypothèse que le polissage des échantillons ait pu occasionner un glissement des plans graphènes les uns sur les autres formant ainsi une barrière à la migration de l'azote.

En ce qui concerne la migration de l'azote sous irradiation et au contact du gaz radiolysé, nous avons montré qu'il n'existait pas d'effets couplés de la température, la radiolyse du gaz et les excitations électroniques (S_e=0,4 keV/nm) favorisant le transport de l'azote. En revanche, les irradiations sous vide pour lesquelles les valeurs de pouvoir d'arrêt électroniques sont plus élevées (jusqu'à 3 keV/nm) semblent accroître sous vide la vitesse de transport de l'azote.

Par ailleurs, il a été mis en évidence que la spéciation de l'azote implanté correspondait à des composés CN (C-N, C=N voire C≡N) et qu'elle n'était pas notablement modifiée par l'irradiation. Ceci pourrait indiquer que la migration s'effectue sous forme moléculaire probablement par des mécanismes de dissociation-recombinaison. La déstructuration du graphite favoriserait alors la mobilité de ces groupements dans la mesure où elle augmente la quantité de liaisons de carbone pendantes constituant des sites de fixation pour l'azote.

Chapitre 5: Etude du comportement thermique de ^{13}C en présence de vapeur d'eau : Application à la décontamination du graphite nucléaire

Table des matières

Le traitement thermique en présence de vapeur d'eau est une solution envisagée pour la décontamination du graphite irradié français. Les études réalisées dans ces conditions sur du graphite irradié allemand ont permis de mettre en évidence une oxydation préférentielle de ^{14}C par rapport à ^{12}C très sensible aux conditions expérimentales (chapitre 2 – Partie 3). Cette oxydation préférentielle du ^{14}C serait liée à sa spéciation dans le graphite irradié différente de celle du ^{12}C. A l'heure actuelle, EDF a déposé un brevet pour un procédé de décontamination thermique en présence de vapeur et effectue des tests sur du graphite irradié. Ces tests consistent à essayer un ensemble de conditions expérimentales (différentes températures, humidité …) et à déterminer empiriquement les conditions les plus favorables à l'oxydation préférentielle de ^{14}C. L'étude que nous présentons ici est menée en parallèle à ces tests et est réalisée sur des échantillons de graphite inactifs implantés en ^{13}C simulant le ^{14}C. L'implantation ionique nous

permet d'aborder la décontamination d'un point de vue plus fondamental. En effet, l'analyse de la distribution en profondeur du ^{13}C implanté permet d'identifier si la migration se produit par transport, diffusion et/ou relâchement ce qu'il n'est pas possible de mettre en évidence lorsque l'on mesure la radioactivité relâchée par le graphite irradié. De plus, nous pourrons montrer comment des paramètres tels que la température et la quantité de vapeur d'eau influencent la migration de ^{13}C. Ces données seront utiles pour interpréter les résultats des tests effectués sur le graphite irradié et optimiser la décontamination.
La première partie de ce chapitre décrit le procédé de décontamination industriel breveté par EDF. La seconde partie présente la mise au point du protocole expérimental permettant d'étudier, à l'échelle du laboratoire, les mécanismes de la décontamination thermique en présence de vapeur d'eau. Enfin, la troisième partie est dédiée aux résultats obtenus sur la migration du ^{13}C implanté

1. Présentation du procédé de décontamination industriel breveté par EDF

Nous avons vu dans le chapitre 1 que l'une des difficultés de la gestion des déchets nucléaires graphités est de trouver une commune qui soit à la fois volontaire pour accueillir le centre de stockage *et* située dans une zone géologique compatible avec un stockage en couverture intacte (SCI). Les avancées techniques de ces dernières années en matière de procédés de décontamination et de caractérisation des déchets ont incité l'ANDRA et les producteurs de déchets à envisager des alternatives au stockage en l'état du graphite. Parmi les trois alternatives proposées (cf chapitre 1 – 3.2.), la décontamination du graphite est envisagée dans deux d'entre elles. Elle devra permettre d'atteindre un niveau de radioactivité résiduelle suffisamment faible pour pouvoir réaliser un stockage en couverture remaniée (SCR). Ceci devrait permettre d'augmenter le nombre de sites potentiellement candidats au SCR par rapport au SCI. De nombreux procédés chimiques, bactériologiques ou thermiques ont été étudiés pour décontaminer le graphite *[Programme_R&D, 2011-2013]*. Parmi eux, nous nous intéressons ici plus particulièrement au procédé de décontamination thermique en présence de vapeur d'eau qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet par EDF *[G.Laurent, 2009]*.

L'objectif de ce procédé est d'extraire puis de réaliser un stockage confiné des principaux radionucléides du graphite irradié : ^{3}H, ^{36}Cl et ^{14}C. Sachant que pour le ^{3}H et le ^{36}Cl des études préliminaires, réalisées sur du graphite vierge, ont montré qu'un traitement thermique en atmosphère inerte entre 1200 et 1300°C pouvait en principe être suffisant pour relâcher respectivement entre ~ 95 % et 40 à 60 % des inventaires résiduels après démantèlement sous eau *[A.Blondel et al., 2013; M. L. Guillou et al., 2013]*, la difficulté du procédé réside plutôt dans l'extraction du ^{14}C qui est très peu mobile thermiquement.

La solution mise en avant dans ce procédé est l'oxydation du ^{14}C extrait sous forme d'oxydes de carbone CO ou CO_2. Pour cela, deux traitements thermiques sont réalisés successivement sur du graphite concassé :

- Le premier a lieu en atmosphère inerte à des températures de préférence supérieures à 900°C. L'oxydation est alors provoquée par l'oxygène déjà physi et/ou chimisorbé sur les surfaces du graphite et concerne donc le ^{14}C superficiel. Une fraction de ^{12}C plus faiblement lié

situé principalement aux extrémités des plans graphènes est également oxydée. Cette étape est appelée « roasting ». Les réactions d'oxydation impliquées sont :

$$C_{graphite} + O_2 \rightarrow CO_2 \quad (1)$$

et /ou $$C_{graphite} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO \quad (2)$$

Sachant que pour assurer le confinement de la radioactivité, le graphite irradié sera très probablement transporté sous eau entre l'atelier de concassage et les fours, la réaction (3) est donc également à prendre en compte lors du « roasting » au-delà de 900°C.

$$C_{graphite} + H_2O \rightarrow CO + H_2 \quad (3)$$

L'oxydation du graphite peut également être engendrée par le CO_2 produit par la réaction (1) selon la réaction de Boudouard (4).

$$C + CO_2 \rightarrow 2\,CO \quad (4)$$

Toutefois, au delà de 800°C, la réactivité du graphite vis-à-vis des espèces oxydantes suivantes décroît dans l'ordre : $O_2 > H_2O > CO_2$. Pour donner un ordre de grandeur, à 800°C, 0,1 atm et une teneur équivalente en espèces oxydantes, la réactivité relative du graphite est de 10 000 pour O_2, 3 pour H_2O et 1 pour CO_2 *[J. E. Antill and K. A. Peakall, 1960; T.Podruzhina, 2004; F.Audubert et al., 2010; J.Cleaver, 2011]*. Ainsi lors du roasting, la réaction (1) sera prédominante.

- Le deuxième traitement thermique réalisé après le roasting est appelé « vaporéformage ». Cela consiste à traiter thermiquement le graphite dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau diluée dans un gaz inerte. La réaction d'oxydation mise en œuvre est la réaction (3). Pour oxyder le ^{14}C situé en profondeur et ainsi améliorer la décontamination du graphite, il est nécessaire que la vapeur d'eau diffuse dans le graphite. La localisation du ^{14}C accessible (situé aux bords de plans graphènes ou en position interstitielle) alors oxydable dépend du régime de diffusion de l'espèce oxydante dans le graphite (cf chapitre 2 – 3.2.)

Les espèces CO et CO_2 émises lors du roasting et du vaporéformage sont converties au fur et à mesure par carbonatation en un précipité solide. Comme le conditionnement et le stockage de ce précipité est très coûteux et que la quantité de déchet à stocker doit être limitée par respect de l'environnement, il n'est pas envisageable de gazéifier et de convertir en carbonate la totalité du graphite. Aussi, pour concentrer le plus de radioactivité possible dans un faible volume de carbonates, il est important que le rapport de concentration $^{14}C/^{12}C$ dans les effluents soit important dès le début du procédé. Les études réalisées en Allemagne *[T.Podruzhina, 2004; J. Fachinger, 2008; M.W.Florjan, 2009; W. V. Lensa et al., 2011]* montrent qu'en raison de sa différence de spéciation par rapport au ^{12}C, il est possible d'oxyder préférentiellement ^{14}C mais à condition de choisir correctement les paramètres du procédé tels que la température, la quantité de vapeur d'eau, le débit de gaz humide ou encore la taille des morceaux de graphite concassé (cf chapitre 2 – Partie 3) puisque ceux-ci influent le taux de relâchement en ^{14}C. Dans ce même brevet, il est donc prévu de carbonater les oxydes de carbone tant que la concentration en ^{14}C dans les effluents est élevée puis, en dessous d'une certaine activité volumique en ^{14}C, il est envisagé de rejeter les effluents dans l'atmosphère après oxydation du CO en CO_2 et la réalisation

d'une étape de dilution du $^{14}CO_2$ ainsi produit dans du CO_2 non radioactif. Le seuil de rejet dépendra des autorisations de rejets obtenus pour l'installation de décontamination. Pour un fonctionnement à 1000 tonnes de graphite décontaminés par an et compte tenu des inventaires radiologiques EDF, un objectif envisageable serait un relâchement de 1 TBq/an. Toutefois, cette valeur devra être validée par décision de l'Autorité de Sûreté Nucléaire.

Actuellement, EDF optimise ce brevet aux Etats Unis avec la société Studsvik sur du graphite irradié français. Différentes combinaisons de paramètres sont testées et l'efficacité de la décontamination est déterminée en faisant le rapport entre la fraction d'inventaire initial de ^{14}C relâchée et la quantité de ^{12}C relâchée (estimée à partir de la perte de masse du graphite traité). L'optimisation de la décontamination est donc empirique et basée sur la multiplication du nombre d'expériences. C'est pourquoi il a été décidé dans le cadre de cette thèse, d'étudier également la décontamination avec une approche plus fondamentale basée sur l'identification des mécanismes de migration du ^{14}C conduisant à son relâchement sous forme d'oxyde. Les résultats obtenus permettront de proposer des solutions pour l'optimisation du procédé.

Comme cela a été fait pour l'étude du comportement de ^{14}C en réacteur (cf chapitre 4), nous utilisons l'implantation ionique de ^{13}C dans du graphite inactif pour simuler la présence de ^{14}C. Pour étudier ensuite les mécanismes de migration de ^{13}C, il est impératif qu'il soit implanté à plus de 100 nm de profondeur sans quoi les effets de surfaces pourraient se surimposer aux effets des paramètres étudiés sans pouvoir être découplés. En conséquence, nous ne pourrons pas étudier le comportement migratoire du ^{14}C de surface oxydé pendant le roasting et porterons uniquement notre intérêt sur les mécanismes de migration du ^{14}C oxydable en profondeur lors du vaporéformage. Nous nous intéresserons à l'influence de la température (T), de la quantité de vapeur d'eau (% HR), du débit de gaz humide (q_v) et de l'état intial de la microstructure du graphite sur les mécanismes de migration de ^{13}C. En effet, il s'agit des principaux paramètres influençant l'oxydation du carbone *[W.A.Propp, 1998; A.Blanchard, 2000; T.Podruzhina, 2004; J.Cleaver, 2011]*). Les expériences seront réalisées dans un thermogravimètre couplé à un générateur de vapeur d'eau balayé par un gaz inerte azote de qualité 5.0.

2. Optimisation expérimentale et choix des paramètres favorisant la migration de ^{13}C dans le graphite lors de la décontamination thermique en présence de vapeur d'eau

2.1. Protocole expérimental

L'étude des mécanismes de migration de ^{14}C lors de la décontamination thermique du graphite en présence de vapeur d'eau est réalisée en laboratoire sur du graphite inactif. Le ^{14}C est simulé par du ^{13}C implanté dans les conditions présentées dans le chapitre 3.

Nous rappelons ici que le maximum du profil de concentration du ^{13}C implanté se trouve à environ 300 nm de profondeur. Etant donné que le ^{13}C doit pouvoir être utilisé comme marqueur des mécanismes mis en jeu lors de nos essais de décontamination, il est impératif que la zone implantée ne soit pas totalement gazéifiée lors de ces essais. Aussi, pour choisir les paramètres adéquats, nous avons étudié dans un premier temps grâce à des analyses thermogravimétriques, la réactivité du graphite vis-à-vis de différents paramètres (T, % HR, q_v).

Pour économiser le stock d'échantillons implantés, la perte de masse a été étudiée sur du graphite vierge tout en étant conscient que le graphite implanté est beacoup plus réactif (cf chapitre 2 – 3.1.). De plus, comme dans le procédé industriel le graphite sera imprégné d'eau, nous avons testé sa réactivité vis-à-vis de cette eau d'imprégnation en analysant des échantillons vierges imprégnés. A l'issue de ces essais, nous avons retenu des groupes de paramètres pour lesquels la perte de masse était limitée.

Ces conditions ont ensuite été mises en œuvre sur des échantillons de graphite implantés. Sachant que les études menées par les allemands sur du graphite irradié Merlin et AVR *[T.Podruzhina, 2004; M.W.Florjan, 2009; W. V. Lensa et al., 2011]* montrent que le relâchement de ^{14}C dépend de l'historique d'irradiation du graphite et donc de l'état de sa microstructure, nous avons également fait varier ce paramètre en utilisant des échantillons très déstructurés ou partiellement restructurés par l'implantation. Les profils de concentrations de ^{13}C ont été obtenus par ToF-SIMS et l'évolution de l'état de la microstructure a été suivie par microspectroscopie Raman et microscopie optique.

La Figure 5-1 récapitule schématiquement les différentes étapes du protocole expérimental que nous venons de décrire.

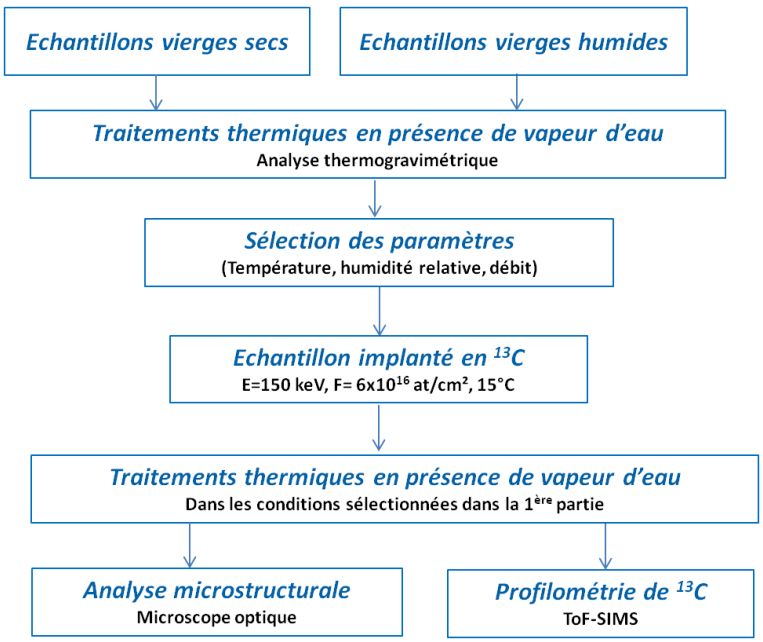


Figure 5-1 : Protocole expérimental mis en place pour étudier et optimiser l'oxydation thermique sélective du ^{13}C en présence de vapeur

Après avoir décrit le dispositif expérimental dans la partie 2.2, nous présentons dans la partie 2.3 les résultats des analyses thermogravimétriques permettant de sélectionner les groupes de paramètres en adéquation avec une implantation à 300 nm. L'étude de la migration de ^{13}C lors de la décontamination thermique en présence de vapeur d'eau est présentée dans la partie 3.

2.2. Dispositif expérimental

Les traitements thermiques en présence de vapeur d'eau ont été réalisés à l'IPNL sur une thermobalance Setsys évolution CS couplée à un générateur de vapeur d'eau Wetsys développés par la société SETARAM. Cet outil, présenté sur la Figure 5-2, a été spécialement modulé pour l'étude du procédé de décontamination du graphite en présence de vapeur d'eau.

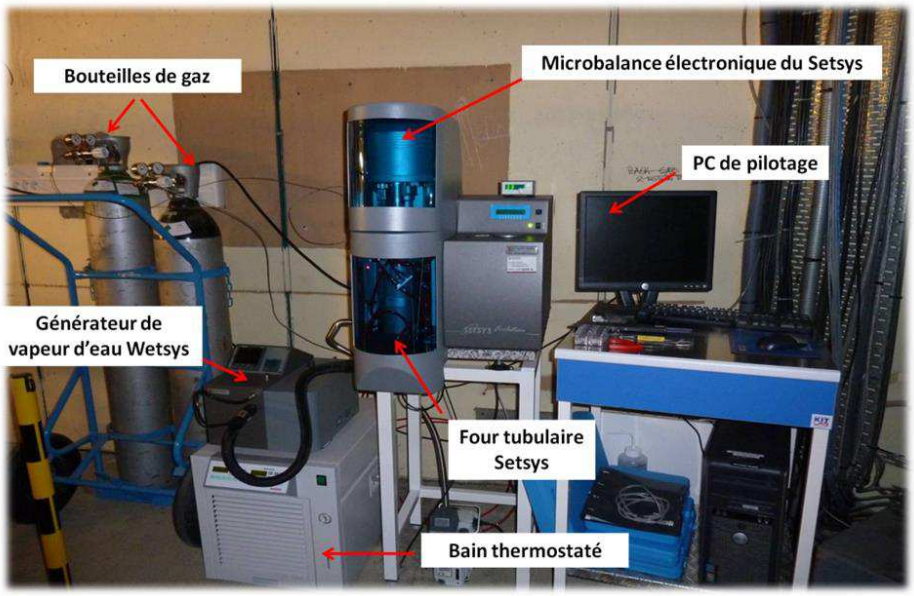


Figure 5-2: Dispositif mis en place à l'IPNL pour l'étude de la décontamination thermique du graphite en présence de vapeur d'eau

Ce dispositif est constitué des éléments suivants :

Le module de pesée est une microbalance électronique à fléau à laquelle est suspendue la nacelle contenant l'échantillon. Bien que l'asservissement électronique de la balance rende la mesure peu sensible aux vibrations, le Setsys a été installé sur une table antivibration. Un tube anticonvection en alumine, placé au dessus de la nacelle, empêche les turbulences du gaz de remonter vers la balance et contribue ainsi à diminuer le bruit de la mesure. Dans la gamme de mesure de l'appareil, la précision sur la masse est annoncée à ± 23 ng pour un échantillon pesant au maximum 40 g. Par ailleurs, un flux d'azote sec balaye en permanence la balance afin de la protéger d'éventuelles remontées de gaz corrosifs provenant de l'échantillon. La Figure 5-3 présente un schéma du module de pesée du Setsys.

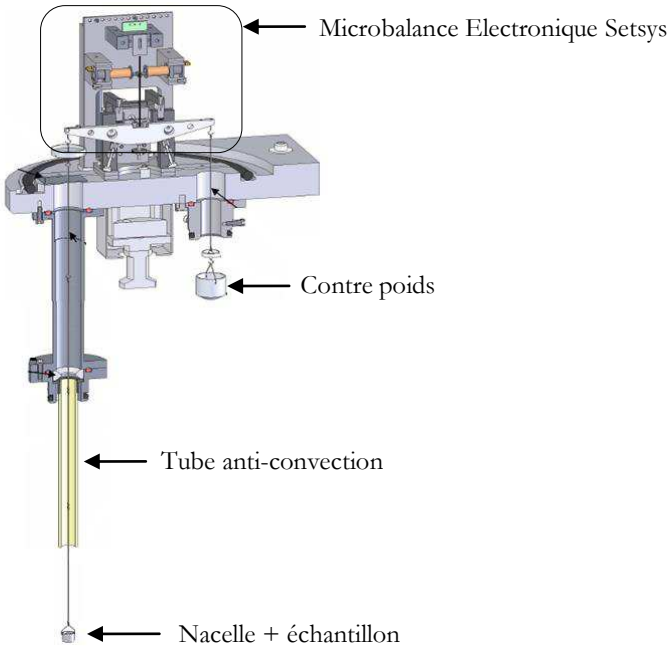


Figure 5-3: Schéma du module de pesée du Setsys évolution CS de marque SETARAM

Le four tubulaire situé sous la balance fonctionne dans une gamme de température allant de l'ambiant à 1750°C. Le chauffage est assuré par une résistance en graphite séparée de l'enceinte du four par un écran tubulaire en alumine. Cette configuration permet de ne pas détériorer l'élément chauffant lors de l'injection de vapeur d'eau dans l'enceinte du four à hautes températures. De plus, pour éviter la condensation de la vapeur, un bain thermostaté programmable permet de maintenir les parois du four à une température supérieure à la température de rosée de la vapeur d'eau.

Le générateur de vapeur d'eau, placé à côté de la thermobalance, permet d'obtenir à partir d'une eau à 70°C, des pourcentages d'humidité relative compris entre 10 et 90 %. La vapeur d'eau est transportée par un gaz vecteur azote via une ligne thermostatée, raccordée au bas du four. Le débit de gaz humide peut être réglé entre 10 et 50 mL/min. La circulation ascendante du gaz humide dans le four nécessite l'utilisation d'une nacelle grillagée afin d'assurer un balayage optimal de l'échantillon par le gaz. Pour être utilisée jusqu'à 1750°C, la nacelle est en platine iridié. La Figure 5-4 est une photo de cette nacelle.

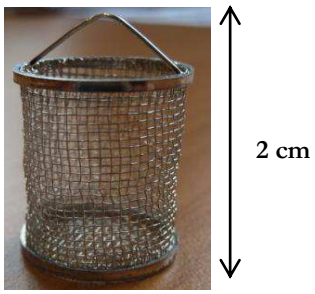


Figure 5-4: Nacelle en platine iridié utilisée pour les recuits en présence de vapeur d'eau

Enfin, un ordinateur pilote le déclenchement de l'ensemble des vannes contrôlant les débits de gaz à l'intérieur du Setsys et régule la température du four en fonction du profil de température (rampe, palier..) programmé au début de l'analyse.

Le signal thermogravimétrique (TG) obtenu n'est pas directement exploitable. En effet, l'ensemble nacelle-échantillon suspendu sous le module de pesée subit la poussée d'Archimède. Cette force, due à la présence de gaz dans l'enceinte, varie en fonction de la température et perturbe la mesure de la masse. Afin de s'en affranchir, un blanc doit être réalisé dans les mêmes conditions et avec les mêmes séquences de montée en température que dans le cas du traitement thermique en présence de l'échantillon. Ce blanc est ensuite soustrait au signal TG brut.
La Figure 5-5 présente un exemple de signaux TG brut et corrigé par un blanc ayant été mesurés sur un échantillon de graphite recuit en présence de vapeur d'eau. L'axe des ordonnées de gauche indique la variation de masse de l'échantillon, exprimée en pourcentage de la masse initiale. L'axe des ordonnées de droite permet de lire la température du four. Ces deux paramètres sont exprimés en fonction du temps.

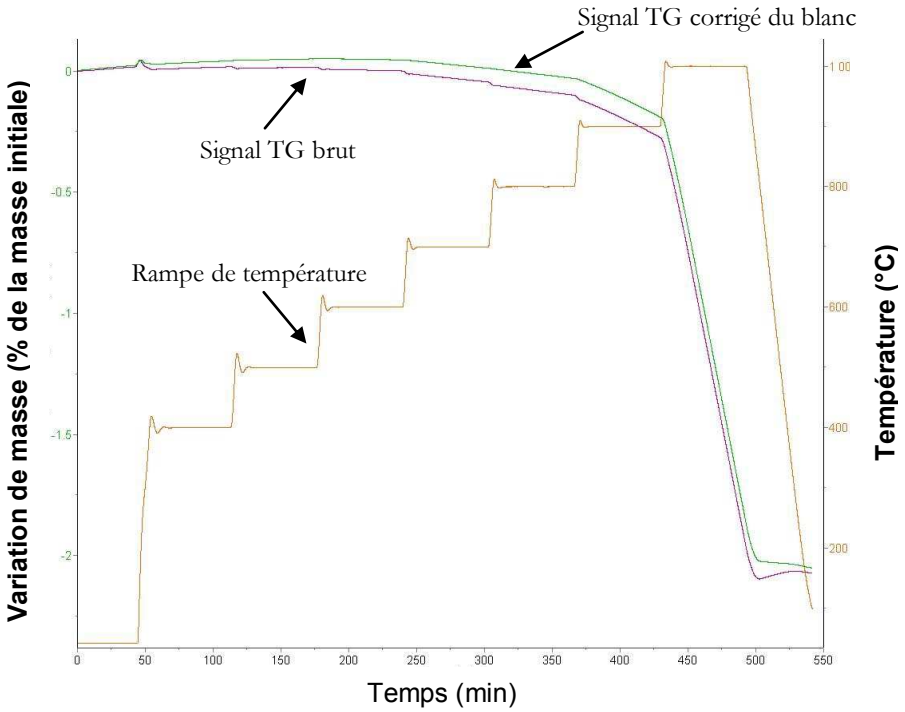


Figure 5-5: Exemple de signaux thermogravimétriques (TG) brut et corrigé par un blanc, pouvant être observés sur un échantillon de graphite soumis à une rampe de température en présence de vapeur d'eau

Sur cette figure, la rampe de température met en évidence les isothermes de 1h (tous les 100°C entre 400°C et 1000°C) durant lesquelles la perte de masse des échantillons est étudiée. L'oscillation observée au début de chaque palier du profil de température correspond à la stabilisation de la température du four. Cette oscillation est également visible sur le signal de masse.

2.3. Etude de l'influence des paramètres T, % HR et q_v sur la réactivité du graphite en fonction de son imprégnation en eau

Nous présentons tout d'abord l'étude de la réactivité thermique du graphite vierge **sec** en présence de vapeur d'eau. Les résultats obtenus permettent de sélectionner les paramètres (T, % HR, q_v) retenus pour le traitement des échantillons implantés. Les expériences présentées en deuxième partie ont été réalisées sur des échantillons de graphite vierges **imprégnés** en eau. La comparaison de ces deux études montre l'influence de l'imprégnation sur la réactivité du graphite.

2.3.1. Réactivité du graphite nucléaire vierge sec

Nous avons choisi de commencer cette étude en fixant le pourcentage de gaz humide à la plus haute valeur pouvant être atteinte par le dispositif. La première série d'expériences est donc réalisée en présence de **90% HR** dilué dans un gaz vecteur azote.

- **Résultats**

L'influence de la température est étudiée avec une rampe de température composée de 7 isothermes de 1h réalisées tous les 100°C entre 400°C et 1 000°C. Cinq débits q_v compris entre 30 mL/min et 50 mL/min ont été utilisés. Chaque expérience est reproduite deux fois sur des échantillons de masse d'environ 300 mg et de dimension 6 x 6 x 3 mm.
La Figure 5-6 présente les variations de masse obtenues pour chaque débit lors des isothermes en présence de 90 % HR. Elles sont exprimées en pourcentage de la masse initiale et les valeurs sont récapitulées dans le Tableau 5-1.

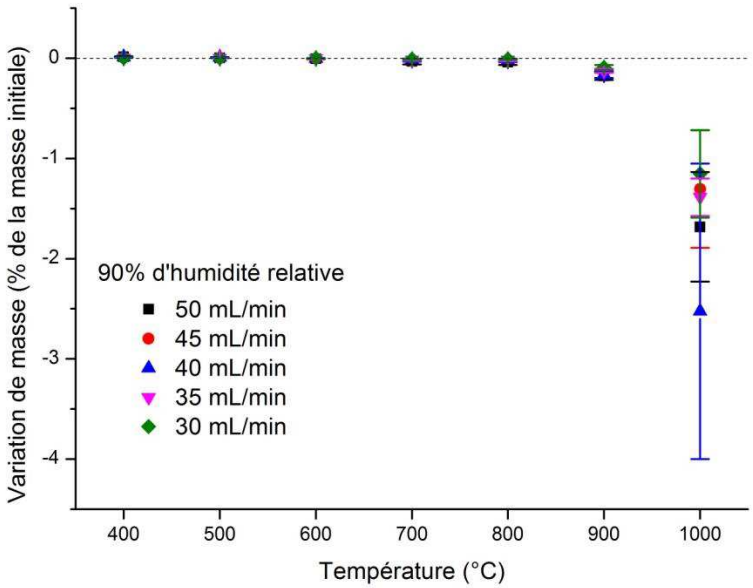


Figure 5-6: Variation de masse du graphite vierge sec mesurée lors d'isothermes de 1h réalisées tous les 100°C entre 400 et 1000°C dans une atmosphère d'azote contenant 90 % d'humidité relative circulant à des débits compris entre 30 et 50 mL/min. Les symboles représentent la moyenne de deux mesures et les barres d'erreur correspondent à l'écart type de ces mesures.

	50 mL/min		45 mL/min		40 mL/min		35 mL/min		30 mL/min	
	Δm (% masse initiale)	σ	Δm (% masse initiale)	σ	Δm (% masse initiale)	σ	Δm (% masse initiale)	σ	Δm (% masse initiale)	σ
400°C	1,4E-02	6,1E-03	4,2E-03	1,2E-04	1,1E-02	1,4E-03	2,7E-03	9,9E-05	3,8E-03	4,9E-05
500°C	4,0E-03	1,1E-03	1,7E-03	1,1E-03	7,7E-03	3,3E-03	1,2E-03	8,7E-04	2,9E-03	4,9E-05
600°C	-4,1E-03	4,6E-03	-4,6E-03	5,5E-03	-1,9E-03	4,4E-03	-2,9E-03	2,8E-03	-5,3E-04	1,8E-03
700°C	-3,1E-02	3,0E-02	-2,0E-02	1,3E-02	-2,0E-02	1,3E-02	-1,5E-02	9,5E-03	-7,9E-03	5,8E-03
800°C	-3,8E-02	3,0E-02	-2,4E-02	1,3E-02	-2,5E-02	1,5E-02	-1,8E-02	1,2E-02	-8,7E-03	6,0E-03
900°C	-1,8E-01	3,8E-02	-1,3E-01	2,1E-03	-1,6E-01	3,4E-02	-1,2E-01	2,1E-02	-9,3E-02	2,5E-02
1000°C	-1,7E+00	5,5E-01	-1,3E+00	5,9E-01	-2,5E+00	1,5E+00	-1,4E+00	1,9E-01	-1,2E+00	4,4E-01

Tableau 5-1 : Variation moyenne de masse du graphite vierge sec et écart type mesurés pour des échantillons de graphite vierges secs lors d'isothermes de 1h réalisées tous les 100°C entre 400 et 1000°C dans une atmosphère d'azote contenant 90 % d'humidité relative circulant à des débits compris entre 30 et 50 mL/min.

Dans le Tableau 5-1, quel que soit le débit, les valeurs de Δm à 400°C et 500°C sont positives. Ceci indique un gain de masse qui est tout de même limité puisqu'il ne représente qu'environ 7 x 10^{-3} à 1 x 10^{-2} % de la masse initiale. Cela peut-être dû à l'adsorption du gaz à la surface de l'échantillon. A partir de 600°C, nous observons une perte de masse. Celle-ci, faible jusqu'à 800°C, devient plus significative à partir de 900°C comme nous pouvons le voir sur la Figure 5-6. Jusqu'à 900°C, les pertes de masse sont du même ordre de grandeur pour tous les débits et les faibles écarts type associés aux valeurs moyennes témoignent d'une bonne répétabilité de l'expérience. En revanche, à 1000°C la Figure 5-6 montre que les pertes de masse sont beaucoup plus dispersées à la fois pour un même débit (σ important) et selon les différents débits. Pour comprendre l'origine de ce phénomène, nous avons tracé la dérivée en fonction du temps des signaux TG obtenus. La Figure 5-7 présente un exemple de l'évolution de la vitesse de variation de masse mesurée pour chaque débit lors des différentes isothermes en fonction du temps. L'axe des ordonnées de gauche correspond à la température et celui de droite à la vitesse de variation de masse de l'échantillon exprimée en pourcentage de la masse initiale par minute.

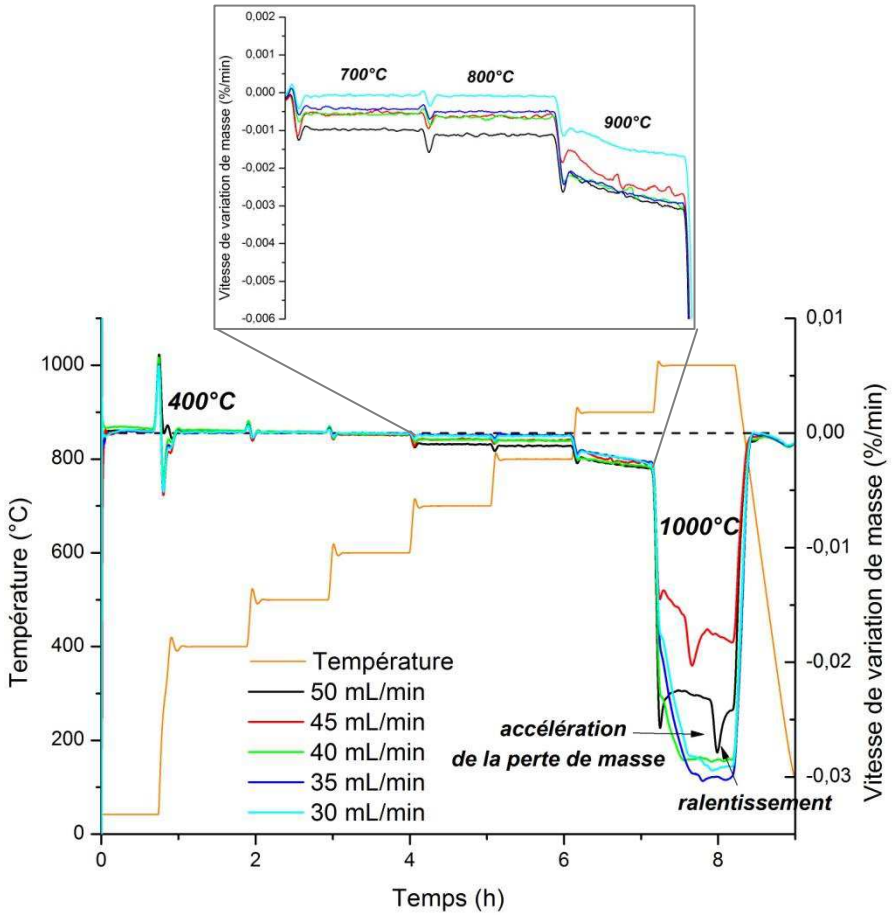


Figure 5-7: Vitesse de variation de masse du graphite vierge sec mesurée lors d'isothermes de 1h réalisées tous les 100°C entre 400 et 1000°C dans une atmosphère d'azote contenant 90 % d'humidité relative circulant à des débits compris entre 30 et 50 mL/min

La Figure 5-7 indique que les vitesses de variation de masse sont quasi nulles de 400°C à 600°C pour tous les débits. Elles augmentent à 700 et 800°C mais sont constantes pendant le palier. De plus, la vitesse la plus faible et la vitesse la plus élevée sont obtenues respectivement pour le débit de 30 mL/min et de 50 mL/min. Pour les autres débits, les vitesses de perte de masse sont proches. A partir de 900°C, quel que soit le débit, la vitesse de perte de masse est plus importante qu'à 800°C et augmente pendant l'isotherme. A 1000°C, les vitesses sont plus de 3 fois supérieures à celles observées à 900°C et parfois elles augmentent et diminuent pendant le palier comme nous pouvons le voir pour les débits de 40 et 50 mL/min où ce phénomène est très marqué. Il est important de souligner que lors des expériences de répétabilité ces brusques variations de vitesse ne sont pas systématiquement observées pour les mêmes débits.

- **Discussion**

A un débit donné, les différences de vitesses observées selon les isothermes peuvent s'expliquer par les trois régimes d'oxydation du graphite décrits dans le chapitre 2. Les températures mentionnées par T. Podruzhina *[T.Podruzhina, 2004]* comme bornes des différents régimes d'oxydation sont valables en présence de vapeur d'eau et diffèrent quelque peu de celles données en présence d'O_2 *[L. Xiaowei et al., 2004]*. En présence de vapeur d'eau, à des

températures inférieures à ~850°C, l'oxydation du graphite suit un régime chimique*[T.Podruzhina, 2004]* au cours duquel le taux d'oxydation et donc la perte de masse sont faibles. C'est ce que nous observons sur la Figure 5-6. S.B. Lyon *[S.B.Lyon, 2010]* précise que malgré un taux d'oxydation faible, la cinétique de perte de masse devient significative à partir de ~700°C. C'est ce que montrent nos résultats illustrés dans la Figure 5-7, puisqu'à partir de cette température, les vitesses de perte de masse ne sont plus nulles.

A partir de 850°C jusqu'à environ 1350°C *[T.Podruzhina, 2004]*, le deuxième régime d'oxydation du graphite dépend de la diffusion de la vapeur d'eau dans les pores du graphite. La porosité ouverte totale, le diamètre d'accès aux pores et leurs tailles ont donc un rôle important dans le processus d'oxydation du graphite. Il est connu *[L.Xiaowei et al. 2004 ; J.P. Bonal et al. 2007]* qu'au cours de ce deuxième régime d'oxydation, un changement de l'état de la microstructure du graphite s'opère ; il y a conversion des micropores en méso- ou macropores et cette évolution est d'autant plus importante que la température est élevée. Dans ces conditions où la surface spécifique du graphite augmente, le nombre de sites actifs accessibles aux espèces oxydantes augmente lui aussi. La conséquence est que la vitesse de perte de masse augmente en fonction du temps de recuit *[L. Xiaowei et al., 2004]*. Dans notre cas, l'augmentation de cette vitesse est mise en évidence dès 1h à 900°C et elle est encore plus rapide à 1000°C. La raison des brusques variations de vitesse de perte de masse observées à 1000°C n'est pas totalement identifiée. Sachant que ce phénomène n'est pas systématiquement répétable sur d'autres échantillons et que le régime d'oxydation à cette température dépend de la diffusion des espèces dans les pores, il semble probable que ces variations soient directement liées à une différence d'évolution de la porosité (conversion en macropores, ouverture de porosité fermée).

Après cette première série d'expériences à 90 % HR, deux autres pourcentages d'humidité relative ont été étudiés : **10 et 50 % HR**. Pour gagner du temps, nous avons décidé de limiter le nombre d'isothermes et de débits testés. Comme nous avons montré que les pertes de masse du graphite sont identiques à 400, 500 et 600°C à pourcentage d'humidité relative et débit fixes, nous n'avons retenu que la température de 600°C. De plus, comme les pertes de masse du graphite sont importantes et hétérogènes à 1000°C, nous avons également écarté cette température. Enfin, nous avons montré qu'au-delà de 600°C, les pertes de masse et les vitesses de perte de masse étaient proches pour des débits q_v de 35, 40 ou 45 mL/min. Nous avons donc retenu uniquement le débit q_v intermédiaire de 40 mL/min en plus des débits extrêmes de 30 et 50 mL/min.

En résumé, les expériences présentées dans ce qui suit ont été réalisées à **600, 700, 800 et 900°C** à des débits de gaz humide de **30, 40 et 50 mL/min** dans une atmosphère contenant **10 ou 50 % HR.**
Chaque ensemble de paramètres a été testé sur trois échantillons afin de vérifier la répétabilité de l'analyse. Sur les graphes ci-dessous, comme précédemment, les symboles représentent la moyenne des pertes de masse observées sur chacun des trois échantillons et les barres associées correspondent à l'écart-type des mesures.

La Figure 5-8 présente les variations de masse obtenues pour les débits de gaz humide de 30, 40 et 50 mL/min au cours d'isothermes de 1h à 600, 700, 800 et 900°C dans une atmosphère d'azote contenant **(a)** 10% HR **(b)** 50% HR . La figure **(c)** rappelle les résultats à 90% HR à titre de comparaison. Les valeurs des variations de masse sont récapitulées dans le Tableau 5-2

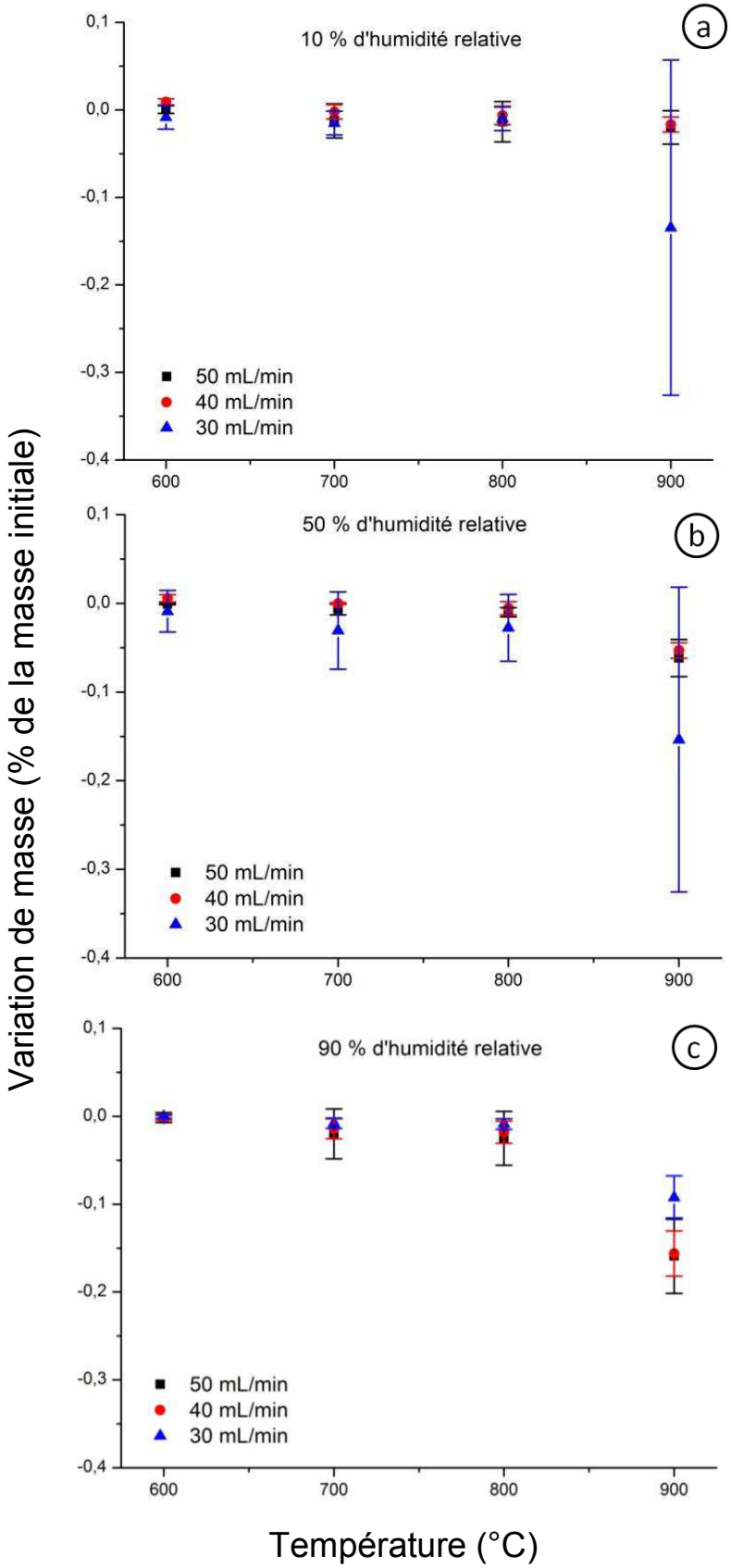


Figure 5-8: Variation de masse du graphite vierge sec mesurée pour des débits de gaz humide de 30, 40 et 50 mL/min au cours d'une isotherme de 1h à 600, 700, 800 ou 900°C dans une atmosphère d'azote contenant (a) 10% HR (b) 50% HR (c) 90% HR. Les symboles représentent la moyenne de trois mesures et les barres d'erreur correspondent à l'écart type de ces mesures.

a

	10 % d'humidité relative					
	50 mL/min		40 mL/min		30 mL/min	
	Δm (% masse initiale)	σ	Δm (% masse initiale)	σ	Δm (% masse initiale)	σ
600°C	4,2E-04	4,4E-03	9,1E-03	3,6E-03	-8,3E-03	1,4E-02
700°C	-1,2E-02	2,0E-02	-2,3E-03	8,2E-03	-1,5E-02	1,4E-02
800°C	-1,4E-02	2,3E-02	-6,2E-03	1,1E-02	-1,0E-02	1,3E-02
900°C	-2,0E-02	1,9E-02	-1,7E-02	8,6E-03	-1,3E-01	1,9E-01

b

	50 % d'humidité relative					
	50 mL/min		40 mL/min		30 mL/min	
	Δm (% masse initiale)	σ	Δm (% masse initiale)	σ	Δm (% masse initiale)	σ
600°C	-4,9E-04	7,9E-04	5,8E-03	4,1E-03	-8,8E-03	2,4E-02
700°C	-6,3E-03	6,7E-03	-1,0E-04	9,1E-04	-3,1E-02	4,4E-02
800°C	-1,0E-02	5,2E-03	-5,4E-03	7,5E-03	-2,7E-02	3,8E-02
900°C	-6,2E-02	2,1E-02	-5,3E-02	8,7E-03	-1,5E-01	1,7E-01

c

	90 % d'humidité relative					
	50 mL/min		40 mL/min		30 mL/min	
	Δm (% masse initiale)	σ	Δm (% masse initiale)	σ	Δm (% masse initiale)	σ
600°C	-4,1E-03	4,6E-03	-1,9E-03	4,4E-03	-5,3E-04	1,8E-03
700°C	-3,1E-02	3,0E-02	-2,0E-02	1,3E-02	-7,9E-03	5,8E-03
800°C	-3,8E-02	3,0E-02	-2,5E-02	1,5E-02	-8,7E-03	6,0E-03
900°C	-1,8E-01	3,8E-02	-1,6E-01	3,4E-02	-9,3E-02	2,5E-02

Tableau 5-2 : Variation moyenne de masse du graphite vierge sec et écart type mesurés pour des débits de gaz humide de 30, 40 et 50 mL/min au cours d'une isotherme de 1h à 600, 700, 800 ou 900°C dans une atmosphère d'azote contenant (a) 10% HR (b) 50% HR (c) 90% HR.

La Figure 5-8 montre que pour toutes les conditions testées, la perte de masse à chaque palier reste inférieure à 0,4 % de la masse initiale. Nous constatons également que pour certains groupes de paramètres, l'écart type des mesures est important. Cela est notamment le cas à 900°C, avec un gaz humide contenant 10 % HR circulant à un débit de 30 mL/min (Figure 5-8 a) et à toutes les températures avec un gaz humide contenant 50 % HR circulant à 30 mL/min (Figure 5-8 b). En présence de 90 % HR, les écarts type sont moins importants quelles que soient les conditions (Figure 5-8 c).

En conclusion, sur la base des résultats présentés ci-dessus, nous avons choisi les conditions expérimentales suivantes pour suivre la migration du ^{13}C implanté:

- **700°C et 900°C** : Ces deux températures permettent d'étudier deux régimes d'oxydation différents du graphite (chimique et diffusif).

- **50 mL/min** : Ce débit a été choisi car à 700 et 900°C les écarts types relatifs ($\sigma/\Delta m$) sont globalement du même ordre de grandeur quelles que soient les valeurs des débits. Nous avons donc dans ce cas choisi le débit le plus fort afin de favoriser le renouvellement des espèces oxydantes.

- **50 % HR et 90 % HR** : Les pertes de masses étant globalement les mêmes à 10 % HR et 50% HR, dans les conditions de température et de débits retenues ci-dessus, nous avons choisi de ne retenir que 50 % HR. En revanche, à 90 % HR et plus particulièrement à 900°C, les pertes de masse sont plus importantes et il semble donc pertinent d'étudier également l'influence de cette humidité relative sur la migration de ^{13}C.

2.3.2. Réactivité du graphite nucléaire vierge imprégné d'eau

Nous rappelons qu'au cours du démantèlement ou lors de la décontamination (broyage et transport), le graphite sera immergé dans l'eau. Dans la littérature, il est mentionné que pour les charbons il existe une valeur critique du taux d'imprégnation en dessous de laquelle la présence d'eau dans les pores accroît le taux d'oxydation du charbon. Au-dessus de cette valeur, l'eau ralentit la diffusion des espèces oxydantes dans le réseau poreux et limite ainsi l'oxydation du charbon. Cette valeur dépend de la qualité du charbon en question. A titre d'exemple, il a été montré pour un charbon de qualité inférieure que le taux d'imprégnation critique correspond à 5-10% de la masse du charbon *[H. Wang et al., 2003]*. Lors des expériences, le taux d'imprégnation du graphite est influencé par deux facteurs principaux : **L'état de structure** et **la dimension des échantillons de graphite.**

Tout d'abord, des études réalisées dans le cadre du projet européen Carbowaste, par le Laboratoire d'Analyses Radiochimiques et Chimiques du CEA (CEA/DEC/SA3C/LARC) *[J.Comte and C.Guy, 2010]* ont mis en évidence que le graphite initialement hydrophobe devenait hydrophile sous l'effet de l'irradiation. Des tests d'imprégnation en eau ont été réalisés sur des échantillons de graphite irradiés provenant du modérateur (coke Special A) et du réflecteur (coke Lockport L) du réacteur G2. Pour des durées d'imprégnation inférieures à 500 jours, ces auteurs ont montré que le taux d'imprégnation du modérateur irradié atteint une valeur moyenne de 90% de la porosité ouverte et que la cinétique d'imprégnation est rapide. Dans le cas du réflecteur irradié, l'eau pénètre plus lentement et occupe seulement 66% de la porosité ouverte. Ces différences sont attribuées au fait que le réflecteur possède une structure différente car il est irradié à des fluences et températures plus faibles que le modérateur et ce en absence de gaz caloporteur. Ainsi, la corrosion radiolytique du réflecteur est moins importante et n'engendre pas d'augmentation de la taille des pores facilitant l'imprégnation de l'eau. Ceci implique que pour une même période d'immersion, différents taux d'imprégnation seront atteints en fonction de l'historique d'irradiation du graphite.

Ensuite, la dimension des échantillons de graphite irradié influence également le taux d'imprégnation. Une étude réalisée par AREVA NC et présentée dans *[J.Comte and C.Guy, 2010],* met en évidence cette très forte dépendance du taux d'imprégnation avec la taille des échantillons. Plus ces derniers ont une taille importante, plus le taux d'imprégnation est faible. Une étude

réalisée sur du graphite (Pechiney et Saint Laurent) non irradié provenant de chemises de combustible montre que pour des fragments de 50 mm, l'imprégnation atteint après 90 jours une valeur limite de 35% de la porosité totale. Cette valeur atteint 78% pour des fragments de 10 mm.

Ces résultats nous ont conduits à vérifier pour des échantillons de 6 x 6 x 3 mm, si l'imprégnation en eau influençait la réactivité du graphite. Cette étude a été réalisée sur du graphite vierge imprégné afin de préserver les échantillons implantés en ^{13}C et de pouvoir comparer les résultats aux pertes de masse mesurées précédemment sur du graphite vierge sec. Pour réaliser cette comparaison, la taille des échantillons imprégnés est semblable à celle des échantillons secs. Pour diminuer leur caractère hydrophobe et augmenter leur taux d'imprégnation, nous avons ajouté 10 % massique d'éthanol à de l'eau déminéralisée afin d'abaisser la tension de surface entre l'eau et le graphite de 72,8 mN/m (eau pure) à 52 mN/m (eau + 10 %m éthanol) comme mentionné dans [J.Comte, 2010]. L'ajout d'éthanol permet d'augmenter d'environ 20% le taux d'imprégnation de la porosité ouverte d'un échantillon vierge.

La Figure 5-9 présente l'évolution de la masse de trois échantillons de graphite vierges de 6 x 6 x 3 mm laissés pendant 98 jours dans de l'eau déminéralisée contenant 10% massique d'éthanol. Lorsque les échantillons sont retirés de l'eau, une pellicule d'eau se forme en surface et induit une erreur sur la mesure de la masse d'eau ayant réellement pénétré dans la porosité ouverte du graphite. L'incertitude engendrée par cette pellicule a été estimée en mesurant le gain de masse d'un échantillon de graphite vierge plongé pendant 30 secondes dans le mélange eau-éthanol et correspond aux barres d'erreur sur la Figure 5-9.

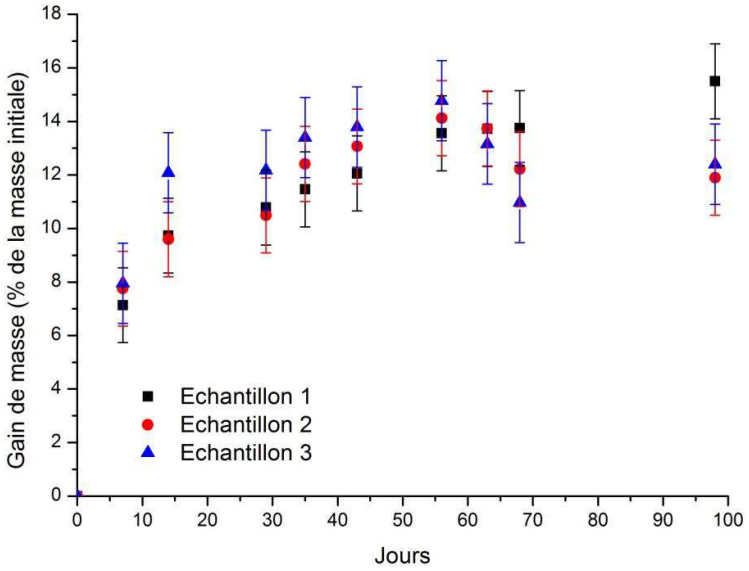


Figure 5-9: Evolution de la prise de masse de trois échantillons de graphite vierges de 6 x 6 x 3 mm laissés pendant 98 jours dans de l'eau déminéralisée contenant 10% massique d'éthanol

La Figure 5-9 montre qu'à partir de 60 jours, la prise de masse tend à se stabiliser. Après 98 jours, le gain de masse moyen est de 13 %. Pour cette taille d'échantillon, en considérant une porosité ouverte moyenne de 25% et une densité apparente moyenne de 1,56 (chapitre 3), une saturation de 100% de la porosité ouverte correspondrait à une augmentation de la masse de 16%. Nous pouvons donc estimer que les échantillons sont quasiment totalement imprégnés.

Les échantillons imprégnés utilisés pour les traitements thermiques en présence de vapeur d'eau ont été laissés dans le mélange eau-éthanol pendant **plus de 365 jours**. La Figure 5-10 montre l'évolution de la variation de masse et de la vitesse de perte de masse en fonction du temps lors de la montée initiale en température du four pour atteindre le palier de 600°C.

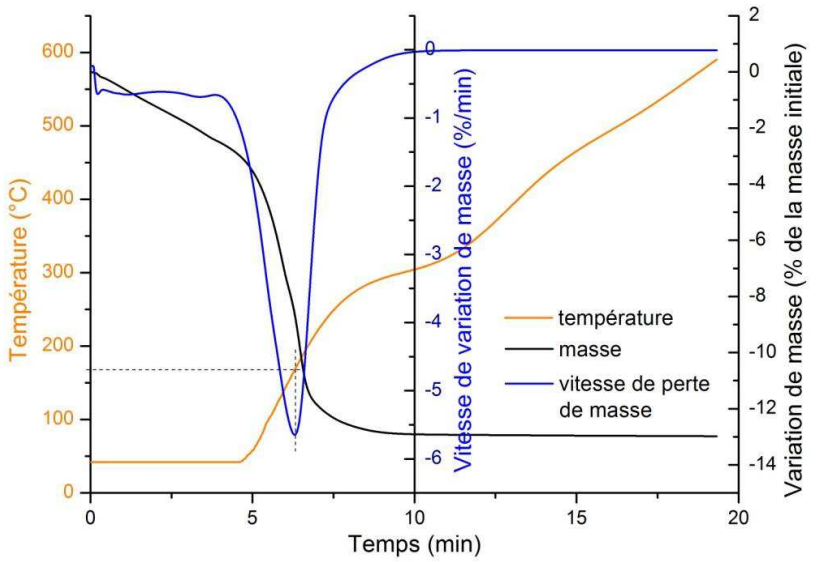


Figure 5-10: Evolution en fonction du temps de la variation de masse et de la vitesse de perte de masse du graphite vierge imprégné en eau pendant 365 jours lors de la montée en température initiale du four jusqu'au palier de 600°C.

Sur la Figure 5-10 nous observons que le signal de température n'est pas linéaire car il faut environ 15 min pour que la montée en température du four soit régulée correctement. Cependant, en moins de 10 min l'échantillon perd environ 13% de sa masse initiale. Cette valeur correspond à la masse d'eau imprégnée dans l'échantillon. Le tracé de la vitesse de perte de masse montre que le phénomène qui s'apparente au départ de l'eau d'imprégnation est très rapide et maximale à ~150°C. Cette évolution a été observée quelles que soient les conditions de débits et d'humidités relatives.

Les Figure 5-11 a), b) et c) comparent les variations de masse des échantillons secs (présentées Figure 5-8) et humides mesurées pour des débits de gaz humide de 30, 40 et 50 mL/min au cours d'isothermes de 1h à 600, 700, 800 et 900°C dans une atmosphère d'azote contenant a) 10% HR b) 50% HR c) 90% HR. Les résultats des mesures réalisées sur les échantillons secs et imprégnés sont représentés respectivement par des symboles pleins rouges et vides bleus.

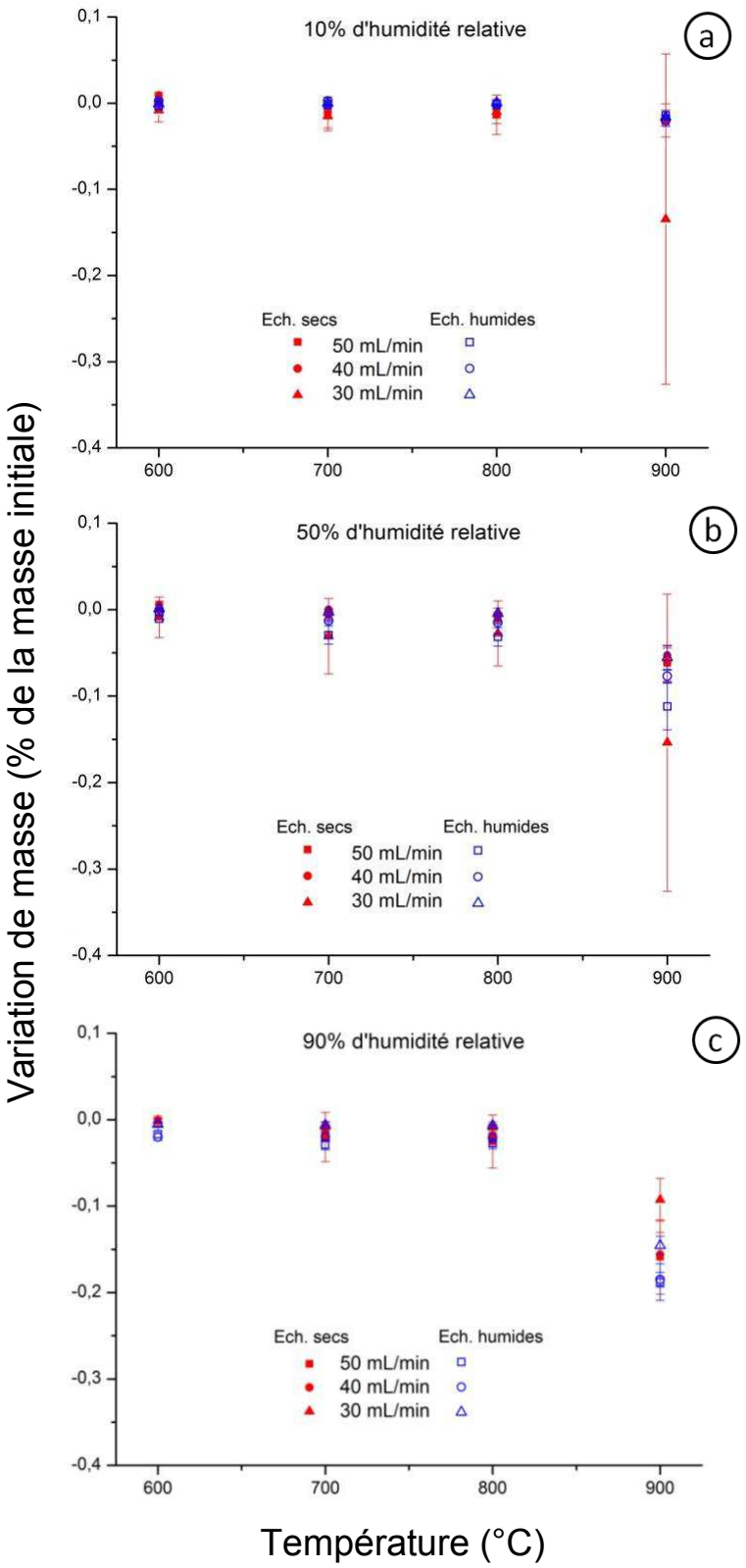


Figure 5-11: Variation de masse du graphite vierge sec ou imprégné d'eau mesurée pour des débits de gaz humide de 30, 40 et 50 mL/min au cours d'une isotherme de 1h à 600, 700, 800 ou 900°C dans une atmosphère d'azote contenant (a) 10% HR (b) 50% HR (c) 90% HR. Les symboles représentent la moyenne de trois mesures et les barres d'erreur correspondent à l'écart type de ces mesures.

Les résultats des mesures réalisées sur les échantillons mouillés sont récapitulés dans le Tableau 5-3. Pour les mesures réalisées sur les échantillons secs, le lecteur pourra se reporter au Tableau 5-2 dont les valeurs ont déjà été discutées dans la partie 2.3.1.

	10 % d'humidité relative (a)					
	50 mL/min		40 mL/min		30 mL/min	
	Δm (% masse initiale)	σ	Δm (% masse initiale)	σ	Δm (% masse initiale)	σ
600°C	-3,5E-03	2,9E-03	2,3E-03	2,8E-03	-8,7E-04	3,5E-03
700°C	-3,0E-03	1,9E-03	2,6E-03	1,1E-03	1,8E-04	2,2E-03
800°C	-2,2E-03	1,4E-03	-8,4E-04	8,2E-04	3,0E-04	1,7E-03
900°C	-1,4E-02	0,0E+00	-2,1E-02	6,4E-03	-1,6E-02	1,4E-03

	50 % d'humidité relative (b)					
	50 mL/min		40 mL/min		30 mL/min	
	Δm (% masse initiale)	σ	Δm (% masse initiale)	σ	Δm (% masse initiale)	σ
600°C	-1,0E-02	3,8E-03	-3,1E-03	2,7E-03	1,2E-03	6,8E-04
700°C	-3,0E-02	1,1E-02	-1,3E-02	1,4E-03	-2,8E-03	3,2E-04
800°C	-3,2E-02	1,1E-02	-1,5E-02	1,4E-03	-4,4E-03	8,3E-04
900°C	-1,1E-01	2,7E-02	-7,7E-02	7,1E-03	-5,6E-02	1,3E-02

	90 % d'humidité relative (c)					
	50 mL/min		40 mL/min		30 mL/min	
	Δm (% masse initiale)	σ	Δm (% masse initiale)	σ	Δm (% masse initiale)	σ
600°C	-1,7E-02	4,2E-03	-2,0E-02	4,2E-03	-5,3E-03	2,5E-03
700°C	-2,9E-02	5,7E-03	-2,0E-02	4,2E-03	-6,3E-03	4,5E-04
800°C	-2,8E-02	6,4E-03	-2,1E-02	4,2E-03	-6,6E-03	6,0E-04
900°C	-1,9E-01	2,1E-02	-1,9E-01	8,5E-03	-1,5E-01	1,1E-02

Tableau 5-3 : Variations moyennes de la masse du graphite vierge imprégné et écart type mesurés pour des débits de gaz humide de 30, 40 et 50 mL/min au cours d'une isotherme de 1h à 600, 700, 800 ou 900°C dans une atmosphère d'azote contenant (a) 10% HR (b) 50% HR (c) 90% HR.

La Figure 5-11 montre que globalement les variations de masse des échantillons humides sont du même ordre de grandeur que celles des échantillons secs et que la perte de masse représente au maximum 0,2 % de la masse initiale. Cette perte de masse maximale a été obtenue en 1h à 900°C avec un gaz humide contenant 90% HR et circulant à 40 ou 50 mL/min. De plus, pour les échantillons mouillés, les écarts types relatifs sont dans la grande majorité des cas égaux voire inférieurs d'environ un ordre de grandeur aux écarts types calculés pour les échantillons secs.

En conclusion, pour des échantillons de graphite vierges ayant des dimensions inférieures au centimètre, la quantité d'eau infiltrée dans les pores est relâchée très rapidement à ~150°C. Au-delà de cette température, pour un groupe de paramètres (T, %HR, q_v) donné, la réactivité du graphite vierge, donc non déstructuré, reste la même pour des échantillons secs ou imprégnés. De plus, nous notons que la dispersion des mesures autour de la perte de masse moyenne est faible.

Par la suite, les expériences seront réalisées avec des échantillons de graphite implantés non imprégnés en étant cependant conscients que la réactivité d'échantillons implantés et imprégnés pourrait être légèrement différente.

3. Etude des mécanismes de migration de ^{13}C en présence de vapeur d'eau

Après avoir recuit les échantillons implantés dans les conditions optimales retenues, nous avons réalisé la profilométrie de ^{13}C afin d'étudier son comportement migratoire et mettre en évidence l'influence de la température, de l'humidité relative et de l'état initial de la structure des échantillons implantés à 15°C ou 600°C. Nous nous sommes ensuite intéressés aux pertes de masse et à l'évolution de la microstructure du graphite lors de ces recuits en présence de vapeur d'eau.

3.1. Influence de la température, de l'humidité relative et de l'état de structure sur le comportement thermique de ^{13}C

Trois profils de concentration ont été mesurés par ToF-SIMS sur chacun des échantillons recuits. En raison de leurs hétérogénéités, ils n'ont pas été moyennés et sont appelés profils 1, 2 ou 3 dans les légendes des figures.

Nous commençons tout d'abord par présenter les résultats obtenus sur les échantillons très déstructurés. La Figure 5-12 est composée de quatre graphes qui comparent au profil moyen tel qu'implanté les profils de concentration de ^{13}C mesurés après un recuit de 1h sous un débit de gaz humide de 50 mL/min. La température et l'humidité relative de ces recuits sont de **(a)** 700°C – 50 % HR **(b)** 700°C – 90 % HR **(c)** 900°C – 50 % HR **(d)** 900°C – 90 % HR.

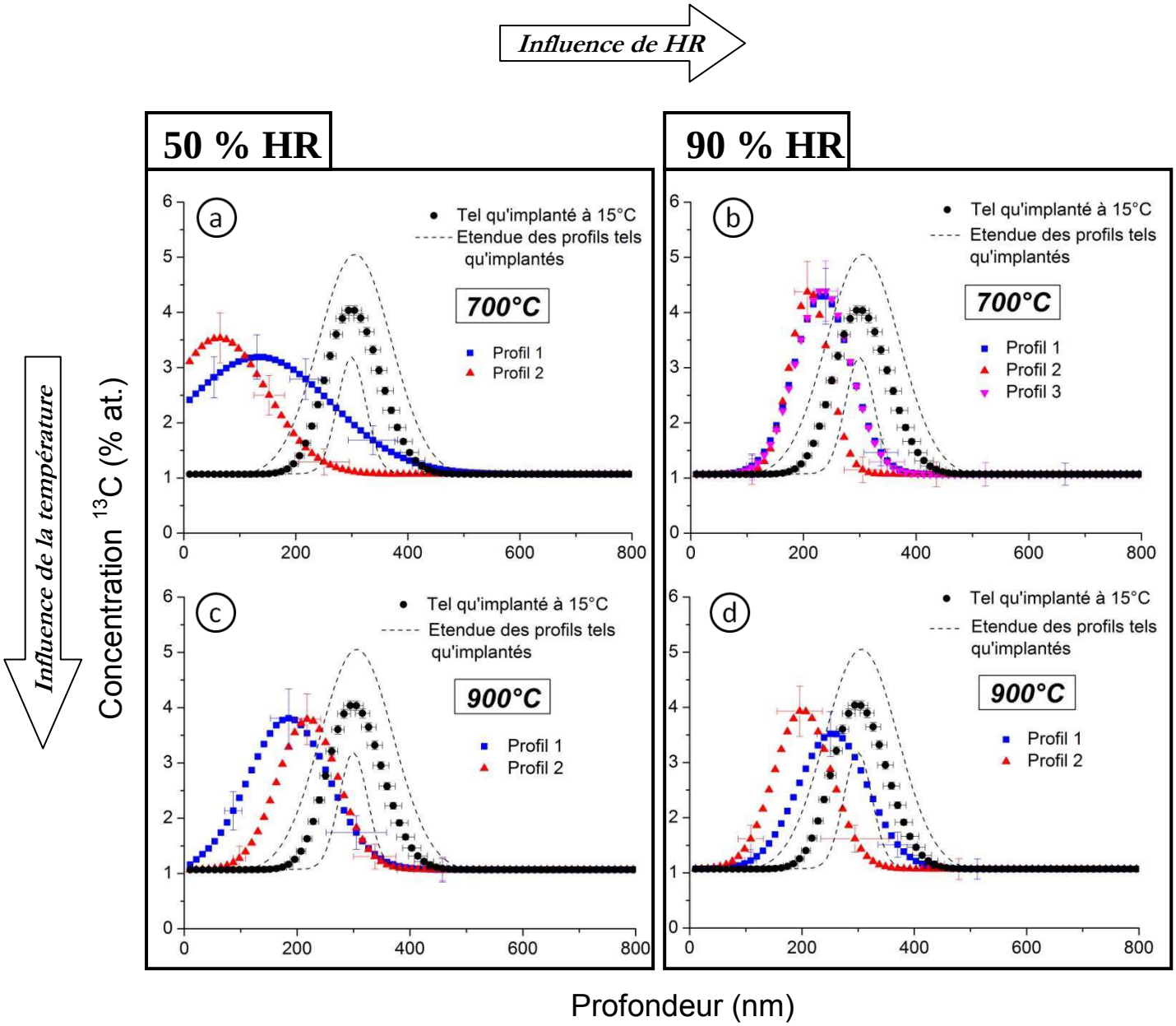


Figure 5-12: Comparaison entre le profil de concentration moyen de ^{13}C tel qu'implanté à 15°C et ceux mesurés à l'issue d'un recuit de 1h sous un débit de gaz humide de 50 mL/min. La température et l'humidité relative de ces recuits sont de (a) 700°C – 50 % HR (b) 700°C – 90 % HR (c) 900°C – 50 % HR (d) 900°C – 90 % HR. Le graphite étudié est initialement très déstructuré par l'implantation ionique.

Sur les quatre graphes de la Figure 5-12, nous constatons immédiatement d'une part que les recuits en présence de vapeur d'eau ont entraîné (i) un déplacement apparent des profils de concentration de ^{13}C vers la surface des échantillons ainsi que (ii) une augmentation de leur largeur à mi hauteur dans certains cas. De plus, nous remarquons que globalement pour un couple de paramètres (T, % HR) les profils obtenus sont hétérogènes en termes de position en profondeur et éventuellement de largeur à mi-hauteur.

Pour interpréter plus aisément ces résultats, nous présentons dans les Tableau 5-4 (a) à (d) les caractéristiques des profils de concentration (Rp, FWHM, Aire) obtenus pour chaque couple de paramètres (T, % HR) et faisons apparaître dans les colonnes « Δ(Profil i – Tqi) » les différences entre le profil moyen tel qu'implanté et les profils après recuit. Lorsque ces valeurs ne sont pas significatives en raison des erreurs associées, elles apparaissent en rouge sinon elles sont écrites en vert.

		700°C, 50 % HR			
(a)	Tel qu'implanté	Profil 1	Δ (Profil 1 - Tqi)	Profil 2	Δ (Profil 2 - Tqi)
Rp (nm)	304 ± 8	130 ± 17	(-) 174 ± 19	65 ± 12	(-) 239 ± 14
FWHM (nm)	122 ± 11	343 ± 51	221 ± 52	193 ± 40	71 ± 41
Aire (% at.nm)	1213 ± 111	1424 ± 302	221 ± 322	1237 ± 284	24 ± 305

		700°C, 90 % HR					
(b)	Tel qu'implanté	Profil 1	Δ (Profil 1 - Tqi)	Profil 2	Δ (Profil 2 - Tqi)	Profil 3	Δ (Profil 3 - Tqi)
Rp (nm)	304 ± 8	239 ± 22	(-) 65 ± 23	207 ± 22	(-) 97 ± 23	239 ± 21	(-) 65 ± 22
FWHM (nm)	122 ± 11	151 ± 36	29 ± 38	103 ± 38	(-) 19 ± 40	144 ± 36	22 ± 38
Aire (% at.nm)	1213 ± 111	1263 ± 333	50 ± 351	1140 ± 352	(-) 73 ± 369	1261 ± 352	48 ± 369

		900°C, 50 % HR			
(c)	Tel qu'implanté	Profil 1	Δ (Profil 1 - Tqi)	Profil 2	Δ (Profil 2 - Tqi)
Rp (nm)	304 ± 8	185 ± 33	(-) 119 ± 34	218 ± 24	(-) 86 ± 25
FWHM (nm)	122 ± 11	221 ± 58	99 ± 59	166 ± 43	44 ± 44
Aire (% at.nm)	1213 ± 111	1338 ± 410	125 ± 425	1218 ± 326	5 ± 344

		900°C, 90 % HR			
(d)	Tel qu'implanté	Profil 1	Δ (Profil 1 - Tqi)	Profil 2	Δ (Profil 2 - Tqi)
Rp (nm)	304 ± 8	250 ± 24	(-) 54 ± 25	196 ± 40	(-) 108 ± 41
FWHM (nm)	122 ± 11	199 ± 44	77 ± 45	156 ± 59	34 ± 60
Aire (% at.nm)	1213 ± 111	1235 ± 299	22 ± 319	1219 ± 407	6 ± 422

Tableau 5-4 : Caractéristiques des profils mesurés sur des échantillons implantés en ^{13}C à 15°C puis recuits 1h sous un débit de gaz humide de 50 mL/min à une température et une humidité relative de (a) 700°C – 50 % HR, (b) 700°C – 90 % HR, (c) 900°C – 50 % HR et (d) 900°C – 90 % HR. Les colonnes « Δ(Profil- Tqi) » mettent en évidence les évolutions des profils après recuit. Les évolutions non significatives en raison des erreurs associées apparaissent en rouge sinon, elles sont en vert.

L'incertitude sur les mesures des aires ne permet pas de quantifier des relâchements inférieurs à 35 %. En raison de cette incertitude, nous pouvons conclure que, pour l'ensemble des couples de paramètres (T, % HR), l'évolution de l'aire des profils après traitement thermique n'est pas significative. En ce qui concerne l'élargissement de la largeur à mi-hauteur, il ne peut s'agir que d'une diffusion de ^{13}C dans le graphite. ΔFWHM doit être supérieur à 60 nm pour que la diffusion soit quantifiable. Enfin, pour tous les couples de paramètres, les déplacements observés sur les Figure 5-12 (a) à (d) sont significatifs. En raison de l'atmosphère oxydante, ces déplacements pourraient correspondre soit à une gazéification qui consomme la surface du graphite, soit à un transport du ^{13}C ou bien les deux phénomènes pourraient agir simultanément. Pour cette raison, nous parlerons dans ce qui suit de *déplacement apparent* de ^{13}C. De plus, il est important de souligner que si les évolutions des profils correspondent à une migration de ^{13}C, alors elle se produit très probablement sous forme d'un composé oxydé (^{13}CO, $^{13}CO_2$) car nous avons vu précédemment que le ^{13}C élémentaire ne migre pas dans cette gamme de températures en atmosphère inerte.

Comparons maintenant les évolutions des profils en fonction de la température et de l'humidité relative. Pour cela, les moyennes des paramètres présentés dans les Tableau 5-4 (a) à (d) ont été calculées et sont présentées dans le Tableau 5-5. Nous avons utilisé ces valeurs pour déterminer les déplacements apparents (a) et la diffusion (b).

a

Δ Rp (nm)	50 % HR	90 % HR
700°C	207 ± 27	76 ± 39
900°C	103 ± 42	81± 48

b

Δ FWHM (nm)	50 % HR	90 % HR
700°C	146 ± 66	N.S.
900°C	99 ± 56	77 ± 45

Tableau 5-5 : Valeurs moyennes (a) des déplacements apparents et (b) des élargissements de profils observés à l'issue des recuits de 1h sous un débit de gaz humide de 50 mL/min à 700°C ou 900°C et 50 ou 90 % HR. (N.S. : Non significatif)

Considérons tout d'abord l'influence de la température pour une humidité relative fixe.
En présence de 50 % HR, le Tableau 5-5 (a) montre que l'augmentation de la température limite le déplacement apparent du ^{13}C. Le Tableau 5-5 (b) montre que la diffusion du ^{13}C n'est pas significativement influencée par l'élévation de la température. Le coefficient apparent de diffusion moyen calculé à partir des valeurs du Tableau 5-4 est alors d'environ 6×10^{-18} m^2/s.
En présence de 90 % HR, le Tableau 5-5 (a) montre que les déplacements apparents moyens des profils ne sont pas influencés par l'élévation de la température. On ne peut pas commenter l'évolution de la diffusion.

Abordons maintenant l'influence de l'humidité relative sur l'évolution des profils pour une température fixe. A 700°C, le déplacement apparent moyen des profils diminue quand on passe de 50 à 90%HR alors que la diffusion n'est pas significative.

A 900°C, les déplacements apparents moyens des profils diminuent très légèrement avec l'augmentation de HR. Le coefficient de diffusion de ^{13}C reste stable autour de 3×10^{-18} m²/s quelle que soit la valeur de l'humidité relative.

Globalement le couple faisant évoluer le plus significativement les profils de distribution de ^{13}C implanté à 15°C est (700°C ; 50 % HR).

Nous passons maintenant à la présentation des résultats obtenus dans les mêmes conditions mais sur des échantillons de graphite initialement moins déstructurés. En comparant ces résultats à ceux présentés sur les échantillons plus déstructurés, nous pourrons étudier l'influence de l'état initial de la microstructure sur le comportement migratoire de ^{13}C en présence de vapeur d'eau.

La Figure 5-13 est composée de quatre graphes qui comparent au profil moyen tel qu'implanté les profils de concentration de ^{13}C mesurés sur les échantillons initialement moins déstructurés recuits 1h sous un débit de gaz humide de 50 mL/min. La température et l'humidité relative de ces recuits sont de **(a)** 700°C – 50 % HR **(b)** 700°C – 90 % HR **(c)** 900°C – 50 % HR **(d)** 900°C – 90 % HR.

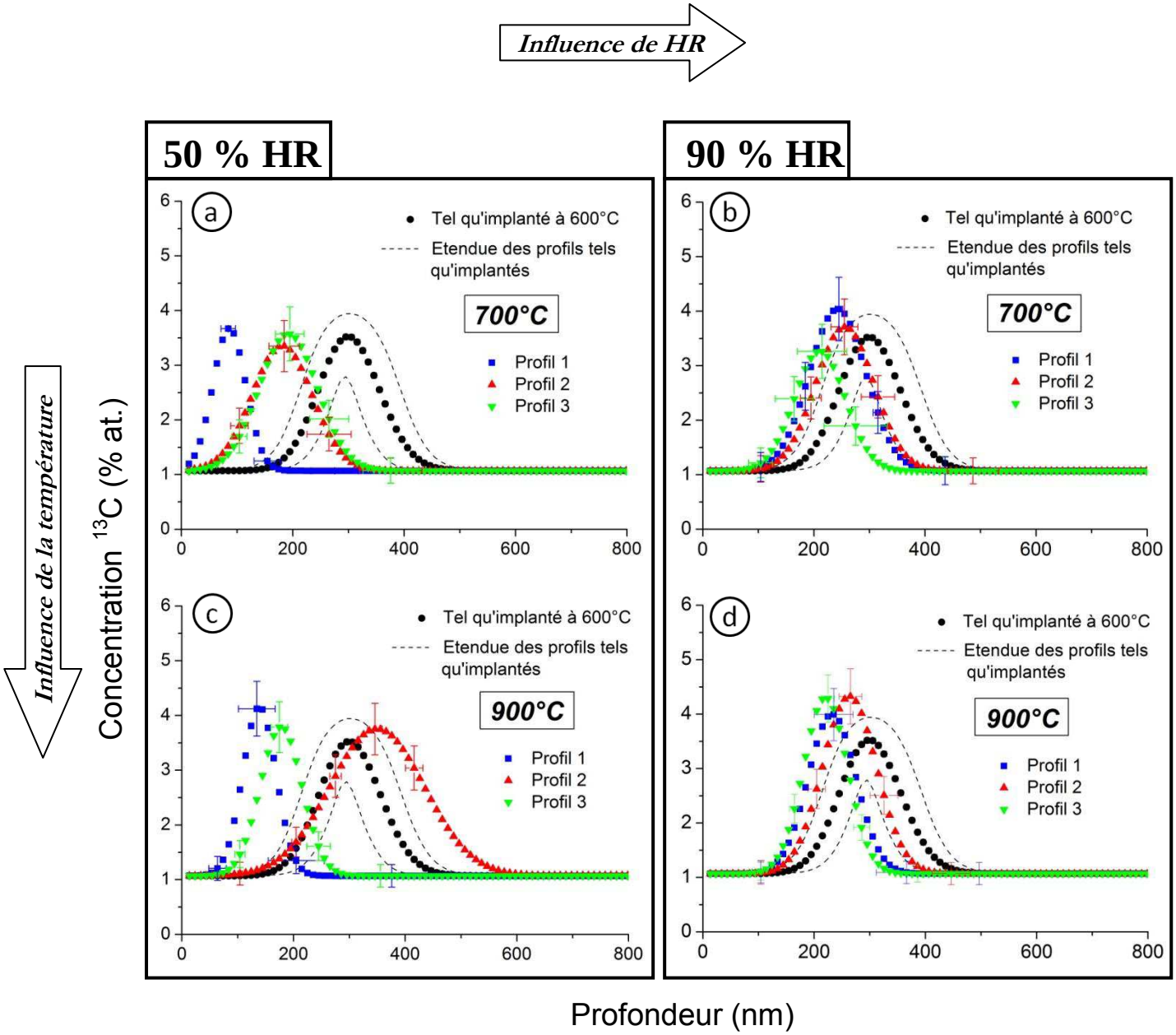


Figure 5-13: Comparaison entre le profil de concentration moyen de ^{13}C tel qu'implanté à 600°C et ceux mesurés à l'issue d'un recuit de 1h sous un débit de gaz humide de 50 mL/min. La température et l'humidité relative de ces recuits sont de (a) 700°C – 50 % HR (b) 700°C – 90 % HR (c) 900°C – 50 % HR (d) 900°C – 90 % HR. Le graphite étudié est initialement partiellement restructuré par l'implantation ionique en température.

Nous observons à nouveau à l'issue des recuits, un déplacement apparent vers la surface des profils de concentration de ^{13}C. Pour chaque couple de paramètres, les profils obtenus sont relativement hétérogènes en profondeur et en largeur à mi-hauteur.

Comme précédemment, nous présentons dans les Tableau 5-6 (a) à (d) les caractéristiques des profils de concentration (Rp, FWHM, Aire) obtenus pour chaque couple de paramètres (T ; % HR) et faisons apparaître dans les colonnes « Δ(Profil i – Tqi) » les différences entre le

profil moyen tel qu'implanté et les profils après recuit. Lorsque ces valeurs ne sont pas significatives en raison des erreurs associées, elles apparaissent en rouge sinon elles sont écrites en vert.

		700°C, 50 % HR					
a	Tel qu'implanté	Profil 1	Δ (Profil 1 - Tqi)	Profil 2	Δ (Profil 2 - Tqi)	Profil 3	Δ (Profil 3 - Tqi)
Rp (nm)	295 ± 5	84 ± 13	(-) 211 ± 14	185 ± 28	(-) 110 ± 28	195 ± 26	(-) 100 ± 26
FWHM (nm)	129 ± 9	69 ± 19	(-) 60 ± 19	127 ± 39	(-) 2 ± 40	124 ± 37	(-) 5 ± 37
Aire (% at.nm)	1189 ± 34	1042 ± 268	(-) 147 ± 270	1159 ± 331	(-) 30 ± 333	1182 ± 340	(-) 7 ± 342

		700°C, 90 % HR					
b	Tel qu'implanté	Profil 1	Δ (Profil 1 - Tqi)	Profil 2	Δ (Profil 2 - Tqi)	Profil 3	Δ (Profil 3 - Tqi)
Rp (nm)	295 ± 5	245 ± 7	(-) 50 ± 8	255 ± 24	(-) 40 ± 25	215 ± 45	(-) 80 ± 45
FWHM (nm)	129 ± 9	120 ± 10	(-) 9 ± 11	123 ± 35	(-) 6 ± 35	108 ± 57	(-) 21 ± 57
Aire (% at.nm)	1189 ± 34	1230 ± 287	41 ± 289	1196 ± 349	7 ± 351	1104 ± 384	(-) 85 ± 386

		900°C, 50 % HR					
c	Tel qu'implanté	Profil 1	Δ (Profil 1 - Tqi)	Profil 2	Δ (Profil 2 - Tqi)	Profil 3	Δ (Profil 3 - Tqi)
Rp (nm)	295 ± 5	134 ± 33	(-) 161 ± 33	346 ± 13	51 ± 14	175 ± 15	(-) 120 ± 16
FWHM (nm)	129 ± 9	71 ± 44	(-) 58 ± 44	199 ± 19	70 ± 20	88 ± 21	(-) 41 ± 22
Aire (% at.nm)	1189 ± 34	1083 ± 354	(-) 106 ± 356	1421 ± 290	232 ± 292	1107 ± 269	(-) 82 ± 272

		900°C, 90 % HR					
d	Tel qu'implanté	Profil 1	Δ (Profil 1 - Tqi)	Profil 2	Δ (Profil 2 - Tqi)	Profil 3	Δ (Profil 3 - Tqi)
Rp (nm)	295 ± 5	235 ± 35	(-) 60 ± 36	265 ± 20	(-) 30 ± 21	225 ± 11	(-) 70 ± 12
FWHM (nm)	129 ± 9	101 ± 48	(-) 28 ± 49	114 ± 29	(-) 15 ± 30	93 ± 16	(-) 36 ± 18
Aire (% at.nm)	1189 ± 34	1167 ± 364	(-) 22 ± 366	1246 ± 330	57 ± 332	1173 ± 222	(-) 16 ± 225

Tableau 5-6 : Caractéristiques des profils mesurés sur des échantillons implantés en ^{13}C à 600°C puis recuit 1h sous un débit de gaz humide de 50 mL/min à une température et une humidité relative de (700°C – 50 % HR), (700°C – 90 % HR), (900°C – 50 % HR) et (900°C – 90 % HR)

Ces tableaux montrent que les incertitudes de mesures ne permettent pas de tirer des conclusions sur la variation des aires. De plus, les valeurs négatives de FWHM indiquent un rétrécissement de la largeur à mi-hauteur des profils et indiquent qu'il n'y a pas de diffusion

Comparons les évolutions des profils en fonction de la température et de l'humidité relative. Pour cela, les moyennes des paramètres présentés dans les Tableau 5-6 (a) à (d) ont été calculées et sont présentées dans le Tableau 5-7. Nous avons utilisé ces valeurs pour déterminer les déplacements apparents (a) et la diffusion (b).

a

Δ Rp (nm)	50 % HR	90 % HR
700°C	140 ± 41	57 ± 36
900°C	110 ± 39	53 ± 43

b

Δ FWHM (nm)	50 % HR	90 % HR
700°C	(-) 60 ± 19	N.S.
900°C	(-) 50 ± 49	(-) 36 ± 18

Tableau 5-7 : Valeurs moyennes (a) des déplacements apparents et (b) des élargissements de profils de concentration de ^{13}C implanté à 600°C, observés à l'issus des recuits de 1h sous un débit de gaz humide de 50 mL/min à 700°C ou 900°C et 50 ou 90 % HR. (N.S. : Non significatif)

Considérons tout d'abord l'influence de la température pour une humidité relative fixe.
En présence de 50 % HR, le Tableau 5-7 (a) montre qu'à 900°C, le déplacement apparent observé est proche de celui mis en évidence à 700°C. L'augmentation de la température ne semble donc pas influencer le déplacement apparent de ^{13}C. De la même façon, le Tableau 5-7 (b) montre que les valeurs de rétrécissement des profils sont proches pour les deux températures.
En présence de 90 % HR, le Tableau 5-7 (a) montre également que l'augmentation de la température ne semble pas influencer le déplacement apparent de ^{13}C. Pour ce qui est de l'évolution de la largeur à mi-hauteur des profils, il n'est pas possible de la commenter sachant qu'une seule mesure a donné des résultats significatifs (Tableau 5-6 (d), profil 3).

Abordons maintenant l'influence de l'humidité relative sur l'évolution des profils pour une température fixe. A 700°C, le déplacement apparent moyen des profils diminue avec l'augmentation de HR et il n'y a pas de diffusion.
A 900°C, les déplacements apparents moyens des profils diminuent également lorsque l'on passe de 50 à 90 % HR alors que la largeur à mi hauteur n'évolue pas significativement.

Finalement, pour les échantillons les moins déstructurés, le couple de paramètres ayant l'effet le plus marqué sur l'évolution des profils de concentration est (700°C ; 50 % HR). Cette évolution correspond principalement à un déplacement apparent de ^{13}C. L'affinement des profils pourrait être une conséquence d'un relâchement de ^{13}C que nous n'avons pas pu quantifier.

En conclusion, les Tableau 5-5 et le Tableau 5-7 montrent que dans la majorité des cas, pour un couple de paramètres (T ; % HR) donné, les déplacements moyens observés sont plus importants sur les échantillons initialement très déstructurés, qui sont d'ailleurs les seuls pour lesquels le ^{13}C diffuse. Il est également à noter que l'augmentation de HR engendre un moindre déplacement apparent de ^{13}C vers la surface quel que soit l'état de structure initial du graphite. En revanche l'influence de la température est plus complexe puisqu'elle semble dépendre à la fois de l'humidité relative et de l'état de structure du graphite. En effet, à 50 % HR, l'élévation de la température agit uniquement sur le déplacement apparent du ^{13}C des échantillons très déstructurés alors

qu'à 90 % HR, elle a la même influence sur ce déplacement quel que soit l'état initial de la structure. Toutefois, il se pourrait, pour l'état de structure de ces échantillons implantés, que les températures de 700°C et 900°C correspondent à un même régime d'oxydation. Cette hypothèse pourrait expliquer qu'aucune tendance significative n'ai été mise en évidence pour l'effet de la température sur la mobilité du ^{13}C implanté. Enfin, il est à noter que la vitesse de transport moyenne estimée dans ces expériences de l'ordre de 10^{-11} m/s ne permettrait pas de décontaminer un graphite concassé grossièrement (morceaux de ~1 cm^3) dans un délai industriellement raisonnable.

3.2. L'influence de la température, de l'humidité relative et de l'état de structure sur la perte de masse des échantillons implantés en ^{13}C

La Figure 5-14 compare les pertes de masse totales mesurées à 700 et 900°C sur les échantillons de graphite vierge (symbole vide), très déstructuré (symbole plein) et partiellement déstructuré (symbole contenant un point) lors des recuits en présence de vapeur d'eau. Les symboles carrés correspondent aux recuits en présence de 50 % HR et les symboles ronds à 90 % HR.

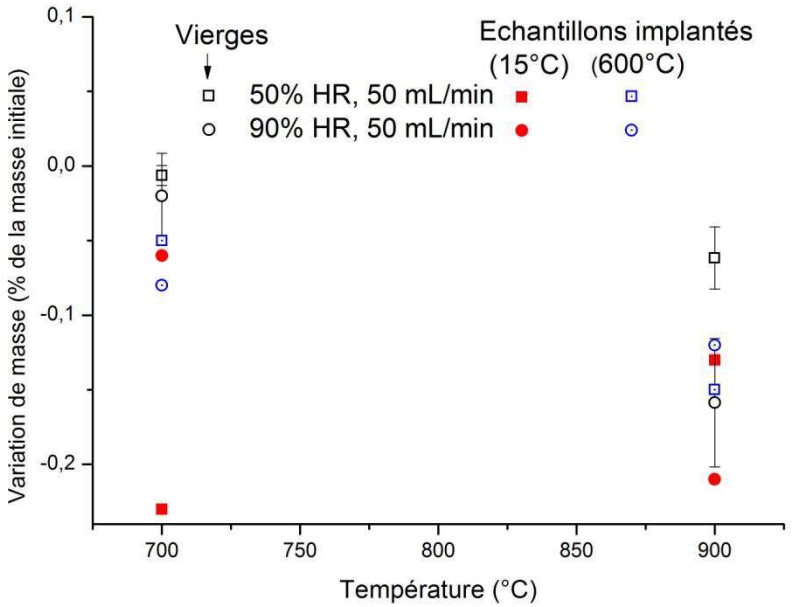


Figure 5-14: Influence de la température et de l'humidité relative sur les pertes de masses des échantillons vierges, déstructurés (implantés à 15°C) et partiellement restructurés (implanté à 600°C) lors de traitements thermiques de 1h à un débit de gaz humide de 50 mL/min

Pour chaque couple de paramètres (T, % HR), nous observons que l'implantation ionique favorise la perte de masse (sauf pour le couple de paramètre (900°C, 90% HR), échantillon implanté à 600°C). Toutefois, celle-ci est limitée puisqu'elle représente au maximum moins de 0,3 % de la masse initiale de l'échantillon. Ce résultat est cohérent avec le fait que le taux d'oxydation du graphite est lié à la densité de bords de plans graphènes (sites actifs) et que cette densité augmente avec la déstructuration engendrée par l'implantation. Selon cette logique, les

pertes de masse devraient suivre l'ordre $\Delta m_{vierge} < \Delta m_{600°C} < \Delta m_{15°C}$, or ceci n'est observable que pour le couple de paramètres (700°C, 50 % HR). Ce résultat peut s'expliquer par le fait les échantillons n'ont pas tous la même porosité ouverte accessible aux espèces oxydantes. En effet, on comprend aisément que si on augmente la densité de sites actifs accessibles aux espèces oxydantes, l'oxydation du graphite sera d'autant plus importante.

Par ailleurs, la perte de masse la plus importante (à 700°C) correspond à l'échantillon dont les profils de ^{13}C sont tronqués en surface (Figure 5-12 (a)). Il est possible que la surface de l'échantillon ait été en partie consommée, cependant cette perte de masse est relativement proche de celle qui a été mesurée sur l'échantillon implanté à 15°C puis recuit à 900°C et 90 % HR (Figure 5-12 (a)), dont les profils ne sont pas tronqués. Il est difficile de tirer des conclusions à partir de ces informations puisqu'il n'est pas possible de savoir si la perte de masse globale mesurée s'est produite majoritairement dans la zone implantée (plus déstructurée) ou uniformément sur les parois des pores ouverts des échantillons (y compris les faces non implantées et donc moins déstructurées).

3.3. Influence des traitements thermiques en présence de vapeur d'eau sur l'état de la microstructure du graphite

L'influence des traitements thermiques en présence de vapeur d'eau sur l'état de la microstructure du graphite a été suivie par microscopie optique et par microspectroscopie Raman. Les observations sont présentées dans ce qui suit.

- ***Microscopie optique***

Les échantillons ont été systématiquement observés par microscopie optique à l'issue des traitements thermiques en présence de vapeur d'eau. Nous présentons ici l'un des cas le plus significatif permettant de mettre en évidence l'influence de la vapeur d'eau et de l'état initial de la microstructure.

La Figure 5-15 présente les clichés obtenus sur deux échantillons recuits pendant 1h à 900°C sous un débit de gaz humide de 50 mL/min avec respectivement 50% HR et 90% HR. Ces échantillons sont particulièrement intéressants à observer car lors de l'implantation, un cache a dissimulé une partie de l'échantillon qui n'a donc pas été implantée. Aussi, nous avons pu observer l'évolution simultanée d'une zone non déstructurée attenante à une zone déstructurée. Le cliché (a) correspond à l'échantillon tel qu'implanté, le cliché (b) à l'échantillon recuit avec 50 % HR et le cliché (c) à l'échantillon recuit avec 90 % HR. Il est important de noter que l'ensemble de ces observations ont été effectuées avec le même grossissement et la même intensité lumineuse.

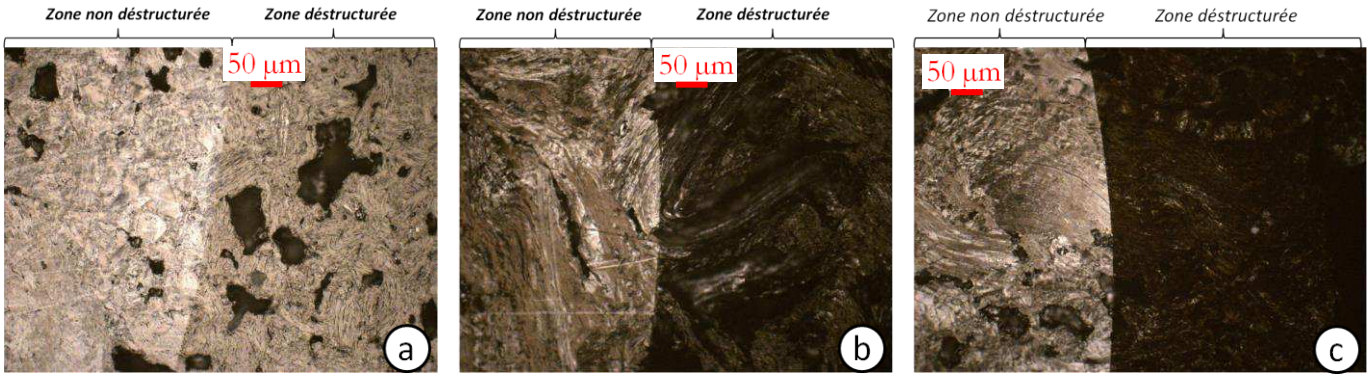


Figure 5-15 : Clichés optique en lumière polarisée de l'état de la surface implantée (zone déstructurée) et de la surface non implantée (zones non déstructurée) (a) après implantation ionique (b) après un recuit de 1h à (900°C ; 50 mL/min ; 50 % HR) et (c) après un recuit de 1h à (900°C ; 50 mL/min ; 90 % HR).

Le cliché (a) montre tout d'abord que l'implantation ionique modifie l'aspect de l'état de surface de l'échantillon car la partie de droite, déstructurée par l'implantation, apparaît plus sombre que la zone non implantée à gauche.
En comparant le cliché (b) de l'échantillon recuit 1h à 900°C en présence d'un gaz inerte contenant 50% d'humidité relative au cliché (a), il apparait que ce traitement thermique assombrit l'échantillon.
En comparant maintenant le cliché (c) correspondant à l'échantillon recuit 1h à 900°C en présence de 90%HR au cliché (b), nous remarquons que les deux zones non implantées sont visuellement assez proches. Dans les zones implantées, les nuances de gris plus marquées sur le cliché (b) traduisent une altération plus hétérogène de la surface que sur le cliché (c).

Nous avons observé, à un grossissement plus fort, la zone déstructurée des clichés (b) et (c).
La Figure 5-16 présente les clichés obtenus au microscope optique dans deux localisations de la zone déstructurée de l'échantillon de graphite recuit avec 50 %HR (zoom du cliché (b)).

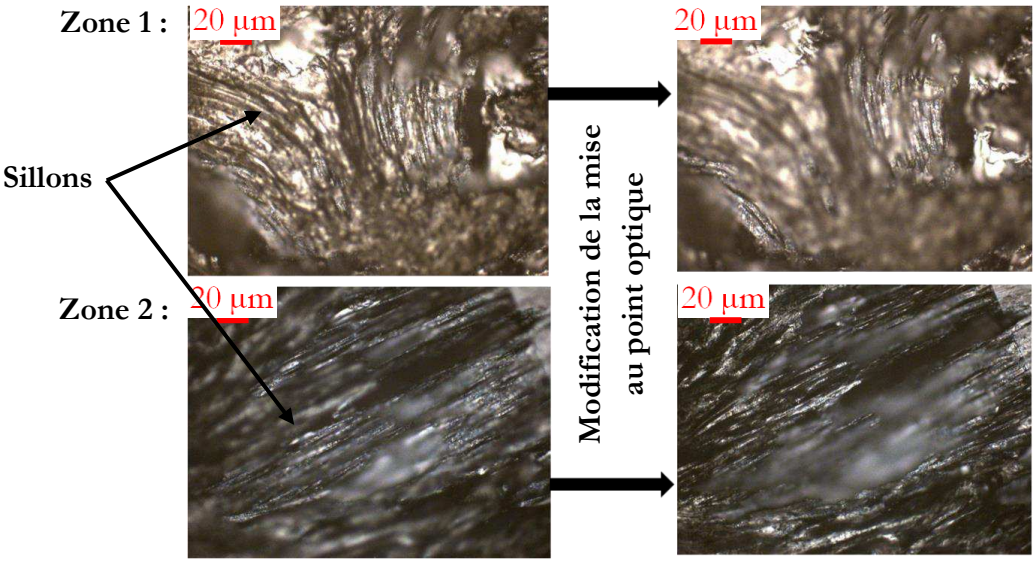


Figure 5-16: Images optiques en lumière polarisée de sillons dans la zone implantée d'un échantillon recuit en présence de 50% d'humidité relative à 900°C pendant 1h avec un débit de gaz humide de 50 mL/min

En modifiant la profondeur de mise au point du microscope optique, nous avons pu mettre en évidence la présence de sillons sur les grains dont les plans graphènes sont orientés perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Pour les grains dont les cristallites sont orientées parallèlement, aucun effet particulier n'est observé. Cette différence peut s'expliquer par le fait que les bords des plans graphènes, constituant des sites actifs pour l'oxydation, sont plus facilement accessibles pour les espèces oxydantes lorsqu'ils sont perpendiculaires à la surface. Ainsi l'altération hétérogène observée en présence de 50% HR, pourrait refléter une oxydation hétérogène à la surface de l'échantillon.

Cette hétérogénéité n'a pas été observée sur l'échantillon recuit en présence de 90%HR. La plus forte concentration en espèce oxydante conduirait apparemment à une homogénéisation de l'altération de la surface.

Ces différences d'altération, qui pourraient refléter une oxydation plus ou moins avancée, confirment que dans les mêmes conditions de traitement, une zone déstructurée, présentant plus de sites actifs, est plus réactive qu'une zone non déstructurée, d'autant plus que la concentration en espèces oxydantes est élevée.

- ***Microspectroscopie Raman***

Des analyses par microspectroscopie Raman ont été réalisées pour suivre l'évolution de l'organisation de l'état de structure des échantillons à la suite des traitements thermiques en présence de vapeur d'eau. Les échantillons initialement très déstructurés et partiellement restructurés puis recuits ont été analysés.
Les analyses Raman ont été réalisées sur des domaines cohérents qui peuvent correspondre à des grains de coke dans lesquels les cristallites sont parallèles à la surface.
La Figure 5-17 compare au spectre du graphite tel qu'implanté les spectres Raman mesurés sur deux échantillons très déstructurés et recuits en présence de vapeur d'eau. Les conditions de recuit sont de 1h sous un débit de gaz humide de 50 mL/min respectivement à (700°C ; 50 % HR) et (900°C ; 90 % HR).

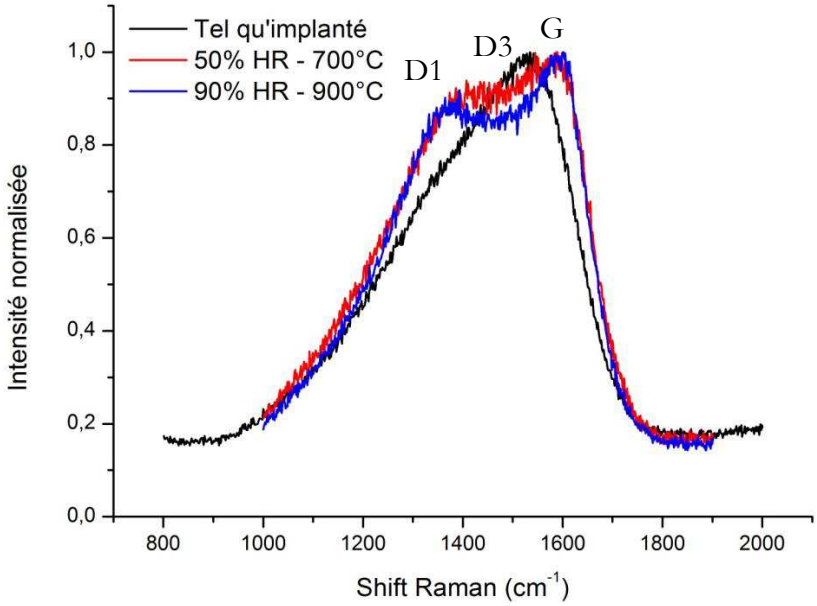


Figure 5-17: Spectres Raman mesurés sur deux échantillons très déstructurés implantés en ^{13}C à 15°C. Ces échantillons ont été recuits 1h sous un débit de gaz humide de 50 mL/min respectivement à (700°C ; 50 % HR) et (900°C ; 90 % HR)

Nous constatons qu'à la suite des deux recuits, la bande D3 diminue légèrement indiquant que dans le graphite initialement quasi amorphe, le nombre de carbones hybridés sp^3 diminue ce qui traduit une légère restructuration du graphite. En l'absence de vapeur d'eau, les résultats sont identiques.

La Figure 5-18 présente les spectres Raman mesurés sur quatre échantillons moins déstructurés et les compare au spectre du graphite tel qu'implanté. Les conditions de recuit sont de 1h sous un débit de gaz humide de 50 mL/min à (700°C ; 50 % HR), (700°C ; 90 % HR), (900°C ; 50 % HR) et (900°C ; 90 % HR).

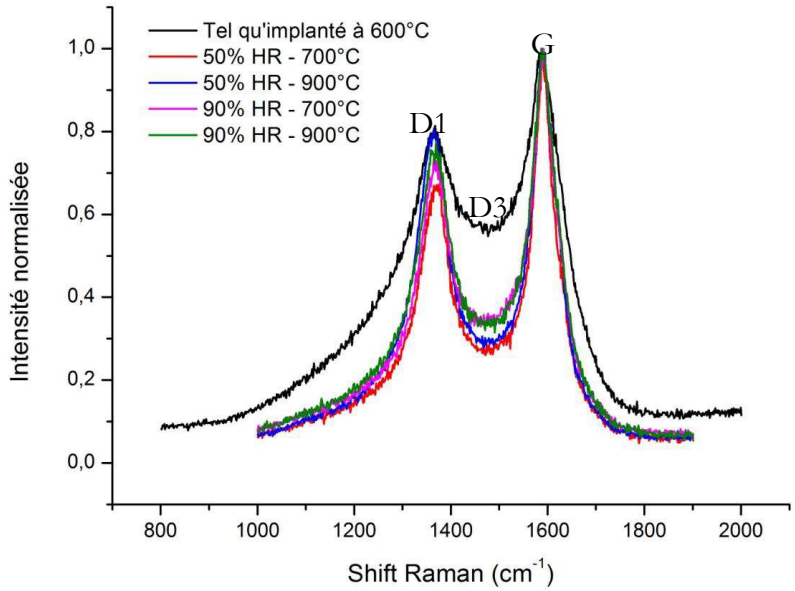


Figure 5-18: Spectres Raman mesurés sur des échantillons très déstructurés implantés en ^{13}C à 15°C et recuits 1h sous un débit de gaz humide de 50 mL/min à (700°C ; 50 % HR), (700°C ; 90 % HR), (900°C ; 50 % HR) et (900°C ; 90 % HR)

Comme précédemment, les traitements thermiques en présence de vapeur d'eau diminuent significativement l'intensité la bande D3 pour tous les échantillons ce qui indique que le graphite se restructure partiellement. Toutefois, cette bande semble diminuer légèrement plus lorsque les échantillons sont en présence de 50 % HR.

En conclusion, les analyses Raman montrent que même en présence de vapeur d'eau, la température réordonne la zone déstructurée par l'implantation.

3.4. Discussion des résultats

Nos résultats ont montré que quel que soit l'état de structure initial du graphite et pour les différents couples de paramètres étudiés, le processus majeur de migration observable du ^{13}C est un déplacement apparent vers la surface. Dans tous les cas, le relâchement du ^{13}C est négligeable et en général non mesurable lorsqu'il est inférieur à 30%. Quant à la diffusion apparente, elle est faible, de l'ordre de $6x10^{-18}$ m^2/s.

Le déplacement apparent peut être attribué soit à une consommation de la surface par gazéification, soit à un transport de ^{13}C. Etant donné que le coefficient diffusion atomique du carbone mentionné dans la littérature est très faible, de l'ordre de 10^{-19} m^2/s à 1900°C *[M.A.Kanter, 1957; R. S. Sach and W. J. Williams, 1974]* et que, expérimentalement nous avons montré que le ^{13}C est stable en atmosphère inerte jusqu'à 1300°C, cela indique que dans l'hypothèse d'un transport de carbone, il se ferait préférentiellement sous forme d'un oxyde (CO ou CO_2).
En effet, dans la littérature, il est mentionné que dès 600°C *[J. E. Antill and K. A. Peakall, 1960]*, les sites actifs (C_f) du graphite sont capables de dissocier la molécule d'eau selon la réaction (5) pour former du H_2 et C_O site actif alors occupé par un atome d'oxygène *[S. Ergun, 1962; M. Oubal et al., 2010]*.

$$H_2O + C_f \leftrightarrows C_O + H_2 \quad (5)$$

La formation d'un complexe de surface CO diminue d'environ 30 % les énergies de liaison carbone-carbone *[J. J. Kane et al., 2013]* ce qui peut expliquer que le carbone puisse ensuite migrer plus rapidement sous forme oxydée *[B. R. Stanmore et al., 2001]*
Si la migration s'effectue réellement sous la forme d'un transport de carbone oxydé, nous pouvons estimer une vitesse de transport comprise entre 2 et $7x10^{-11}$ m/s à partir des déplacements que nous avons observés. Une telle vitesse, si elle reste constante au cours du traitement, induirait un départ de la totalité du ^{13}C implanté au bout d'environ 4h dans nos conditions. Ces résultats confirmeraient la possibilité d'une oxydation sélective du ^{13}C implanté. De plus, nous avons montré que ce transport est plus rapide dans les échantillons plus déstructurés ce qui pourrait s'expliquer par une pénétration plus aisée des espèces oxydantes dans un matériau déstructuré facilitant également le départ du ^{13}C moins lié.

Cependant, malgré un état de surface qui reste globalement poli, les observations au microscope optique ont montré que les recuits sous vapeur d'eau induisaient une altération inhomogène de la surface des échantillons, notamment au niveau des zones dans lesquelles les

plans graphènes étaient orientés perpendiculairement par rapport à la surface. On ne peut donc pas exclure qu'une partie du déplacement soit lié à une altération de la surface. Toutefois, dans la mesure où nous avons majoritairement analysé des zones contenant des cristallites orientées parallèlement à la surface, que ces zones sont beaucoup moins oxydables, et que les expériences n'ont pas été effectuées dans un domaine de températures favorisant la réactivité de surface, il est fort probable que le déplacement du ^{13}C observé corresponde en majeure partie à un transport sélectif.

Finalement, ces résultats vont dans le sens des observations faites par *[T.Podruzhina, 2004; M.W.Florjan, 2009; W. V. Lensa et al., 2011]* lors du traitement thermique en présence de vapeur d'eau de graphites actifs allemands. Nous rappelons (cf chapitre 2, partie 3 – 2.1) qu'ils avaient mis en évidence une oxydation sélective du ^{14}C relâché sous forme oxydée. Une bouffée initiale de ^{14}C relâché était observée au cours de la première heure de recuit et correspondait à un ^{14}C localisé en surface des échantillons. Dans notre cas, aucune bouffée de ^{13}C n'a été mise en évidence car : il n'est pas implanté en extrême surface et que nous nous sommes efforcés d'analyser des zones sans porosités ouvertes au sein des grains; Il n'est donc pas à exclure que dans le liant, qui représente 10 % de l'échantillon et qui contient une porosité plus importante, ou bien dans des zones plus poreuses, le ^{13}C implanté puisse migrer plus rapidement et être relâché via les pores interconnectés.

4. Conclusion

Nous avons étudié le comportement migratoire du ^{13}C implanté, lors de traitements thermiques en présence de vapeur d'eau. Cette étude a nécessité la mise en place d'un dispositif composé d'un thermogravimètre couplé à un générateur de vapeur d'eau ainsi qu'une optimisation expérimentale des paramètres qui contrôlent l'oxydation du graphite (température, humidité relative, débit). Finalement, nous avons choisi d'étudier le comportement de ^{13}C au cours de deux régimes d'oxydation situés respectivement à 700 et 900°C. L'influence de l'humidité relative (HR) a été mise en évidence grâce à des expériences menées en présence de 50 et 90 % HR diluée dans de l'azote de qualité 5.0. circulant à un débit q_v de 50 mL/min.

Les analyses profilométriques ont mis en évidence un important déplacement apparent de ^{13}C quels que soient les couples de paramètres (T, % HR) testés. Bien que l'hypothèse de la consommation de la surface par gazéification ne puisse pas être totalement écartée, il semble très probable que le déplacement du ^{13}C observé corresponde en majeure partie à un transport sélectif du ^{13}C oxydé par la vapeur d'eau. Ce transport semble d'autant plus important que le graphite est déstructuré. De plus, pour un état de structure initial donné, nous avons montré que le transport varie selon les conditions de température et d'humidité relative. Ces résultats laissent à penser que l'optimisation des conditions de recuit pourrait permettre d'augmenter la vitesse de transport et ainsi d'accélérer le relâchement de ^{13}C.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre des recherches sur la gestion des déchets nucléaires graphités. Ces derniers ont été générés en partie par l'exploitation de la filière des réacteurs Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG) mais seront majoritairement issus du démantèlement de ces réacteurs. Au total, environ 23 000 tonnes de déchets graphités devront être acheminés vers un centre de stockage dédié qui, à l'heure actuelle, n'existe pas encore. Divers scénarii ont été envisagés pour répondre aux contraintes spécifiques liées à la présence de radionucléides (RN) à vie longue dont les plus préoccupants sont le ^{36}Cl, pour son extrême mobilité dans l'argile et le ^{14}C, pour son inventaire initial important.

Les études de sûreté à long terme qui permettront de définir le mode de stockage le plus adapté ont besoin, comme données d'entrées, de l'inventaire radiologique du graphite irradié ainsi que de la localisation et de la spéciation des principaux radionucléides. Ces données sont nécessaires pour comprendre le comportement de ces RN en stockage et anticiper l'existence d'un terme source.

Le travail présenté ici a été centré sur le ^{14}C. Le premier objectif était d'obtenir des données expérimentales sur le comportement migratoire en réacteur de ce RN et de ses précurseurs ^{13}C et ^{14}N et en particulier de mettre en évidence les effets de la température et de l'irradiation. Le second objectif était d'obtenir des données expérimentales mettant en évidence les mécanismes à l'origine du relâchement préférentiel de ^{14}C lors de traitements thermiques en présence de vapeur d'eau.

Cette étude a été réalisée sur des échantillons de graphite inactifs de rondin SLA2 dans lesquels le ^{14}C déplacé de son site structural par recul a été simulé par du ^{13}C implanté. Les données expérimentales obtenues ont clairement montré que le ^{13}C était stable pour des températures inférieures ou égales à 1300°C, et qu'il diffusait ($D \sim 10^{-19}$ m²/s) à 1600°C quel que soit l'état de structure du graphite.
En l'absence de méthane, nos expériences d'irradiation d'un échantillon de graphite chauffé à 500°C au contact du caloporteur radiolysé ont mis en évidence que la mobilité du carbone implanté n'était observée que lorsque la radiolyse était couplée à un léger endommagement (0,4 dpa) de la surface du graphite , et ce d'autant plus pour les échantillons initialement très déstructurés. Ces résultats peuvent être expliqués soit par la corrosion de la surface, soit par le transport du carbone implanté oxydé.

En ce qui concerne l'azote, les résultats ont montré que sur du graphite vierge, la concentration d'azote en surface était comprise entre 200 et 400 ppm puis décroîssait jusqu'à une concentration moyenne d'environ 160 ppm au-delà de 1 µm de profondeur. Ces valeurs sont très supérieures aux 8 ppm at. à partir desquels la réaction $^{14}N(n,p)^{14}C$ prédomine sur la réaction $^{13}C(n,g)^{14}C$. Ainsi, dans ces conditions et sans tenir compte d'éventuels relâchements de l'azote, le ^{14}C serait principalement formé en surface du graphite par activation neutronique de l'azote.

L'étude de la spéciation de l'azote implanté a montré que celui-ci était uniquement lié à du carbone sous forme de composés CN (C-N, C=N voire C≡N). Contrairement au ^{13}C, l'azote implanté migre vers la surface dès 500°C (transport, relâchement) en particulier lorsque le graphite est très déstructuré. L'irradiation et la température ne modifiant pas la spéciation, la migration pourrait donc se faire sous forme moléculaire de l'un des composés CN.

En extrapolant ces résultats aux comportements en réacteur de ^{14}C et du précurseur azote, nous pouvons conclure que :

- Le précurseur azote a tendance à migrer vers les surfaces libres du graphite avant d'être activé en ^{14}C. De plus, l'azote est susceptible d'être relâché à la température maximale du graphite en réacteur d'autant plus facilement que le graphite est déstructuré.

- Le carbone dans le graphite n'est pas mobile aux températures de fonctionnement du réacteur. En revanche, l'oxydation radiolytique du graphite est susceptible de libérer le ^{14}C soit en consommant les surfaces soit par oxydation sélective du ^{14}C plus faiblement lié.

Ces résultats confortent les conclusions du travail d'inventaire réalisé par EDF-CIDEN *[B. Poncet, 2008; L.Petit and B.Poncet, 2012]* montrant que le ^{14}C restant dans le graphite à l'arrêt du réacteur provient majoritairement de l'activation neutronique du ^{13}C. Cependant, si le comportement thermique du ^{13}C implanté est bien compris, les effets de l'irradiation ne sont pas encore bien décrits et nécessitent des études complémentaires pour pouvoir extrapoler les résultats au comportement du ^{14}C en réacteur.

L'étude du procédé de décontamination thermique en présence de vapeur d'eau a confirmé l'oxydation sélective du carbone implanté et mis en évidence sa migration par transport vers la surface pour des températures de 700 et 900°C et des humidités relatives de 50 et 90 % HR (débit de 50 mL/min). Toutefois les vitesses de transport du ^{13}C oxydé que nous avons estimées dans ces conditions de traitements ne sont pas suffisamment rapides pour une utilisation industrielle du procédé. Il serait intéressant de poursuivre cette étude en exporant une gamme de températures plus étendues afin d'être sûre d'atteindre différents régimes d'oxydation. Une autre piste pouvant permettre d'améliorer ce procédé serait l'ajout de composés oxydants permettant d'augmenter la réactivité et la cinétique de migration du carbone oxydé tout en conservant la sélectivité vis-à-vis de l'extraction préférentielle du ^{14}C.

Bibliographie

Chapitre 1

[AIEA, 2009],AIEA, 2009. Prescription ws-r-5: Déclassement des installations utilisant des matières radioactives.

[ANDRA, ANDRA, Http://www.Andra.Fr/.

[ANDRA, 2008],ANDRA, 2008. Rapport d'étape préalable à la recherche de site (f nt aprg 07.0040a).

[ANDRA_DocumentTechnique, 2012],ANDRA_DocumentTechnique, 2012. Etude des scenarios de gestion à long terme des déchets de faible activité massique à vie longue (frpadpg.12.0020/a).

[ANDRA_Inventaire, 2012],ANDRA_Inventaire, 2012. Inventaire national des matières et déchets radioactifs : Catalogue descriptif des familles.

[ASN, 2008],ASN, 2008. Orientations générales de sureté en vue d'une recherche de site pour le stockage des déchets de faible activité massique à vie longue.

[ASN, 2010],ASN, 2010. Rapport annuel 2010.

[B. Barré and B. Bonin], 2006. Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz. Ed. Le Moniteur.

[CEA/DAM, 1994],CEA/DAM, 1994. Dosage de l'azote dans des chemises de saint laurent des eaux (cva/dpen/ce/ca/1367/94).

[CEA/VA, 1997],CEA/VA, 1997. Dosage azote et oxygene dans du graphite et du béton.

[Code_de_l'environnement, Code_de_l'environnement, Article l.542-12 du code de l'environnement.

[J. Comte and C. Guy, 2010],J. Comte and C. Guy, 2010. Behaviour of 36cl in irradiated graphite samples from ungg g2 reactor - first results. Seventh Framework Programme - Carbowaste

[DéchetsRadioactifs, DéchetsRadioactifs, Http://www.Dechets-radioactifs.Com/ edité par andra.

[Décret_n°2007-1557, Décret_n°2007-1557, Décret n°2007-1557 du 02 novembre 2007 relatif aux installations nucléaires de base et au contrôle, en matière de sûreté nucléaire, du transport de substances radioactives

[edf.com], edf.com, Http://energie.Edf.Com/nucleaire/deconstruction/programme-de-deconstruction-45731.Html.

[EDF_BABCOCK, EDF_BABCOCK, Note de synthèse. BABCOCK P0086-10234-002BBPE.

[EDF_Vidéo, EDF_Vidéo, Démantèlement de bugey.

[ENDF, 2006 et 2010],ENDF, 2006 et 2010. Http://www-nds.Iaea.Org/exfor/endf.Htm.

[EPRI, 2010],EPRI, 2010. Carbon-14 in irradiated graphite waste: A study of the formation and distribution of 14c in graphite moderator relevant to the decommissioning of graphite moderated reactors.

[info.nucléaire], Http://info-nucleaire.Jimdo.Com/les-fili%c3%a9res/ungg/.

[IRSN, 2002],IRSN, 2002. Fiche radionucléide cl-36 et environnement.

[G. Laurent, G. Laurent, Communication personelle.

[G. Laurent, 2010],G. Laurent, 2010. Brevet us 2011/0319699 a1 - carbonaceous radioactive waste treatment.

[G. Laurent, 2013],G. Laurent, 2013. Le démantèlement est-il réalisable et comment? Le programme de démantèlement d'edf.
[Loi_n°2006-686, Loi_n°2006-686, Loi n°2006-686 du 13 juin 2006 relative à la transparence et à la sécurité en matière nucléaire.
[Loi_n°2006-739, Loi_n°2006-739, Loi n°2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs.
[O.J. McGann and M.I. Ojovan, 2011],O.J. McGann and M.I. Ojovan, 2011. The synthesis of graphite–glass composites intended for the immobilisation of waste irradiated graphite. Journal of Nuclear Materials, 413(1): 47-52.
[MEEDDAT, MEEDDAT, Http://www.Developpement-durable.Gouv.Fr/.
[H. Métivier], 2006. Radioprotection et ingénierie nucléaire. EDP sciences.
[NNDC, NNDC, National nuclear data center : Chart of nucléide - http://www.Nndc.Bnl.Gov/.
[L. Petit, 2009],L. Petit, 2009. The carbon-14 within irradiated graphite from french gcr: Main issues and review of the present understanding addressing low-level long-lived waste disposal, rapport interne, edf.
[L. Petit and B. Poncet, 2012],L. Petit and B. Poncet, 2012. Référentiel graphite - chapitre 3 - inventaire radiologique des graphites nucléaires.
[PNGMDR, 2010-2012],PNGMDR, 2010-2012. Plan national de gestion des matières et des déchets radioactifs.
[B. Poncet, 2008],B. Poncet, 2008. Inventaire radioactif d'activation par identification calcul/mesure du graphite l'empilement et de l'aire support de de bugey 1 (etude edf ciden elidc0801169).
[B. Poncet, 2008a],B. Poncet, 2008a. Méthode et outils référentiels - calcul d'inventaire radioactif d'activation par identification calcul/mesure appliqué au graphite (note edf ciden elidc0801168°.
[B. Poncet and L. Petit, 2009],B. Poncet and L. Petit, 2009.
[P. Reuss, 2003], Précis de neutronique. EDP Sciences.
[P. Reuss, 2007], L'épopée de l'énergie nucléaire: Une histoire scientifique et industrielle. EDP Sciences.
[J.-D. Touly, 2011], Notes de cours - physique nucléaire. Je Comprends Enfin: pp: 329.
[C.-E. Vaudey, 2010],C.-E. Vaudey, 2010. Effet de la température et de la corrosion radiolytique sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire: Conséquences pour le stockage des graphites irradiés des réacteurs ungg.
[L. Vendé, 2012],L. Vendé, 2012. Comportement des déchets graphite en situation de stockage: Relâchement et répartition des espèces organiques et inorganiques du carbone 14 et du tritium en milieu alcalin. Thèse.
[C. Wood, 2006],C. Wood, 2006. Graphite decommissioning , epri technical report 1013091, march 2006.

Chapitre 2

[AIEA, 2000],AIEA, 2000. Irradiation damage in graphite due to fast neutron in fission and fusion systems. AIEA-TecDoc-1154.
[AIEA, 2006],AIEA, 2006. Characterization, treatment and conditioning of radioactive graphite from decommissioning of nuclear reactors. AIEA TecDoc-1521.
[M.R. Ammar and J.-N. Rouzaud, 2010],M.R. Ammar and J.-N. Rouzaud, 2010. Caractérisation structurale multi-échelles de graphites nucléaires. Contrat ANDRA-ENS: Rapport final des travaux.

[ANDRA, 2009],ANDRA, 2009. Inventaire national des matières et déchets radioactifs : Catalogue descriptif des familles

[T. Baird, 1980],T. Baird, 1980. Carbon deposition on metals. Proceeding 4 of Salford: 34-39.

[D.E. Baker, 1971],D.E. Baker, 1971. Graphite as a neutron moderator and reflector material. Nuclear Engineering and Design, 14(3): 413-444.

[D. Bastien and M. Brie, 1995],D. Bastien and M. Brie, 1995. French gas cooled reactor experience with moisture ingress Technical committee meeting on response of fuel, fuel elements and gas cooled reactor cores under accidental air or water ingress conditions, IAEA-TECDOC 784: 32-37.

[F. Bérenger, 2007],F. Bérenger, 2007. Projet graphite: Document de base, connaissance générale des réacteurs; elier0700644/a/bpe. Note de synthèse EDF/CIDEN, : 1-37.

[A. Blanchard, 2000],A. Blanchard, 2000. Appendix 1: Radiolytic oxydation in graphite et appendix 2: The thermal oxydation of graphite. AIEA TecDoc-1154.

[A. Blanchard and P. Campion, 1986],A. Blanchard and P. Campion, 1986. Carbon deposition on 20/25/nb steel using an electrically heated agr fuel pin. Proceeding 11 of Salford: 90-97.

[R. Blanchard, 1971],R. Blanchard, 1971. Corrosion du graphite et dépôts hydrogénés dans le réacteur bugey. CEA Département de physique des réacteurs et de mathématiques appliquées Service d'Etudes de Réacteurs et de Mathématiques Appliquées et Département de métallurgie de Grenoble Service d'Elaboration et de Radio-Métallurgie, CEA/DEDR/Rapport SERMA/D.R/N°15/71 et CEA/DMECN/Rapport DMG/D.R/N°37/71.

[M. Bocquet, 1962],M. Bocquet, 1962. Etude de la structure poreuse de graphites nucleaires par porosimetrie au mercure. Journal of Nuclear Materials, 6(1): 96-106.

[J.-P. Bonal, 2007],J.-P. Bonal, 2007. Le graphite des réacteurs ungg. Eléments pour la compréhension du comportement du chlore dans le graphite. Réunion du GT « R&D graphite » sur le chlore36, Chatenay-Malabry, 06/03/2007

[J.-P. Bonal et al., 2002],J.-P. Bonal et al., 2002. Caractérisation du graphite des réacteurs de la filière ungg. Matériaux.

[J.-P. Bonal and J.-C. Robin, 2006],J.-P. Bonal and J.-C. Robin, 2006. Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz. CEA: 27-32.

[J.P. Bonal et al., 2008],J.P. Bonal et al., 2008. Les réacteurs du futur: Le nouveau challenge "matériaux". Séminaire de l'école doctorale "Rayonnements et Environnement".

[I. Bresard and J.-P. Bonal, 2000],I. Bresard and J.-P. Bonal, 2000. Caractérisations mécanique, chimique et radiologique du graphite des réacteurs de la filière ungg. CEA/DMT/SERMA et CEA/DMT/SEMI.

[M. Brié, 1993],M. Brié, 1993. Caractérisation du graphite des empilements et chemises des éléments combustibles. Note Technique CEA, Réf. DTA/DIR-93-NT 06.

[J. Brisbois and C. Fiche, 1967],J. Brisbois and C. Fiche, 1967. Bilans énergétiques, corrosion du graphite dans bugey 1. Note CEA-N 828 Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux–Roses Département des Etudes de Piles Service d'Etudes de Protection de Piles: 1-16.

[P. Campion, 1980],P. Campion, 1980. Carbon formation processes revelant to advanced carbon dioxide-cooled reactors. Proceeding 7 of Salford: 53-66.

[H. Caveman, 1989],H. Caveman, 1989. Physical Review B, 39: 921.

[CEA/DAM, 1994],CEA/DAM, 1994. Dosage de l'azote dans le graphite. CVA/DPEN/CE/CA/1367/94.

[CEA/Valduc, 1997],CEA/Valduc, 1997. Dosage azote et oxygène dans du graphite et du béton. CEA/VA/DTMN/SAD, 97XXGR000046.

[A. Chartier and L. VanBrutzel, 2012],A. Chartier and L. VanBrutzel, 2012. Apport de la modélisation atomistique sur le comportement du graphite sous irradiation : Synthèse bibliographique. NT- SCCME 12-631-A.

[J. Clayden et al., 2002], Chimie organique. De Boeck Supérieur.

[J. Cleaver, 2011],J. Cleaver, 2011. Thermal treatment of irradiated graphite for the removal of c-14. Thèse.

[J.M. Commandré et al., 2002],J.M. Commandré et al., 2002. The high temperature reaction of carbon with nitric oxide. Combustion and Flame, 128(3): 211-216.

[J. Comte et al., 2010],J. Comte et al., 2010. Technical report - characterisation of g2 pile graphite: Before and after irradiation. Seventh Framework Programme - Carbowaste

[P. Cornuault, 1981],P. Cornuault, 1981. Génie nucléaire, modérateur graphite. Centre de recherche du graphite, Société des Electrodes et Réfractaires Savoie, Archives B 3 680 01/01/1981.

[CR_CEA/EDF, 1975],CR_CEA/EDF, 1975. Dosimétrie et corrosion du graphite. CEA et EDF Centrale du Bugey, C 54-23.

[A. Dekeyrel, 2010],A. Dekeyrel, 2010. Mise au point d'un procédé d'élaboration rapide de composites carbone/carbone haute densité. Thèse.

[Z.W. Deng and R. Souda, 2001],Z.W. Deng and R. Souda, 2001. Dissociative thermal-electron attachment at a surface: Cn− emission from nitrogen ion irradiated graphite. Surface Science, 488(3): 393-398.

[Z.W. Deng and R. Souda, 2002],Z.W. Deng and R. Souda, 2002. Synthesis and thermal decomposition of carbon nitride film prepared by nitrogen ion implantation into graphite. Thin Solid Films, 406: 46-53.

[A. Dyer and G.E. Moorse, 1982],A. Dyer and G.E. Moorse, 1982. The radiolysis of simple gas mixtures—i: Rates of production and destruction of methane in mixtures with carbon dioxide as a major constituent. Radiation Physics and Chemistry 20(5–6): 315-321.

[D.T. Eggen, 1950], Energy required for atomic displacements in graphite determined by electron bombardment. In: Other Information: Decl. Oct. 7, 1959. Orig. Receipt Date: 31-DEC-60. pp: Medium: X; Size: Pages: 20.

[C.P. Ewels et al., 2003],C.P. Ewels et al., 2003. Metastable frenkel pair defect in graphite: Source of wigner energy? Physical Review Letters, 91(2): 025505.

[J. Fachinger, 2008],J. Fachinger, 2008. Decontamination of nuclear graphite. Nuclear Engineering and Design, 238: 3086-3091.

[R.L. Faircloth, 1980],R.L. Faircloth, 1980. Coolant chemistry of the advanced carbon dioxide cooled reactor. Specialists meeting on coolant chemistry, plate-out and decontamination in gas-cooled reactors Juelich, Federal Republic of Germany IAEA, B 9-06: 125-131.

[F.S. Feates, 1968],F.S. Feates, 1968. Alternatives pour l'énergie, les énergies renouvelables et l'environnement, R5748.

[M.W. Florjan, 2009],M.W. Florjan, 2009. Dekontamination von nucleargraphit durch thermische behandlung. Thèse.

[M. Gauthron, 1986], Introduction au génie nucléaire: Neutronique et matériaux. Institut national des sciences et techniques nucléaires, Commissariat à l'énergie atomique.

[M. Gouider, 2004],M. Gouider, 2004. Tribologie des composites carbone/carbone: Echelles et contributions relatives de la mécanique et de la physico-chimie. Thèse.

[I. Gouzman, 1999],I. Gouzman, 1999. Journal of Vacuum Science & Technology A Announces, A 17(L230).

[F. Guittonneau, 2009],F. Guittonneau, 2009. Développement de stratégies de gestion du combustible htr. Thèse Université de Nantes UFR Sciences et Techniques.

[P. Hawtin, 1969],P. Hawtin, 1969. Transactions of the institute of chemical engineers, 47(1 T109-T113).

[F. Hennaoui, 2011],F. Hennaoui, 2011. Influence de la charge de cokéfaction sur rendement et qualité du coke. Procédé de cokéfaction, valorisation des résidus, rendement, qualité des produits, analyse du coke.

[H. Hering, 1965], Génie atomique. Tome v, elaboration des matériaux nucléaires de base. Elaboration et utilisation des éléments artificiels. Saclay (S.-et-O.); Paris: Institut national des sciences et techniques nucléaires ; Presses universitaires de France.

[E. Ikeda and J.C. Mackie, 1995],E. Ikeda and J.C. Mackie, 1995. Thermal decomposition of two coal model compounds — pyridine and 2-picoline. Kinetics and product distributions. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 34(1): 47-63.

[INRS, 2000],INRS, 2000. Brais de houille. Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail, n°179- Fiche toxicologique 91(2ème trimestre 2000).

[T. Iwata and T. Nihira, 1971],T. Iwata and T. Nihira, 1971. Atomic displacements by electron irradiation in pyrolytic graphite. Journal Name: J. Phys. Soc. Jap. 31: No. 6, 1761-83(Dec 1971).; Other Information: Orig. Receipt Date: 31-DEC-72: Medium: X.

[M. Jacques et al., 1994],M. Jacques et al., 1994. Le carbone en électrotechnique. Techniques de l'ingénieur Matériaux conducteurs et plasmas, base documentaire : TIB251DUO(ref. article : d2660).

[J. Jagielski et al., 1999],J. Jagielski et al., 1999. On the possibility of β-c3n4 carbon nitride synthesis via c and n implantation into copper. Journal of Materials Science, 34(12): 2949-2954.

[R.J.J. Jansen and H. van Bekkum, 1995],R.J.J. Jansen and H. van Bekkum, 1995. Xps of nitrogen-containing functional groups on activated carbon. Carbon, 33(8): 1021-1027.

[M.A. Kanter, 1957],M.A. Kanter, 1957. Physical Review 107(655).

[G.H. Kinchin, 1954],G.H. Kinchin, 1954. Changes in the electrical properties of graphite due to neutron irradiation. Journal of Nuclear Energy (1954), 1(1–2): 124-129.

[P. Larderet, 1977],P. Larderet, 1977. Mise en place de fausses chemises percées au diamètre 5mm dans les canaux de trois cellules du réacteur bugey 1 EDF-Direction de la production et du transport, n° de classement : BUM 331.

[J. Laxalde, 2012],J. Laxalde, 2012. Analyse des produits lourds du pétrole par spectroscopie infrarouge. Thèse.

[Lejeune, 1975],Lejeune, 1975. Dépôts sur gaine chinon 2. Compte rendu de réunion tenue à Chinon, C 135-01: 1-5.

[C. Lemaignan, 2012], Science des matériaux pour le nucléaire. EDP Sciences.

[L. Li et al., 2005],L. Li et al., 2005. Defect energies of graphite: Density-functional calculations. Physical Review B, 72(18): 184109.

[A.Y. Liu and M.L. Cohen, 1989],A.Y. Liu and M.L. Cohen, 1989. Scinece, 245(841).

[L.H. Long, 1949],L.H. Long, 1949. The heats of formation of free cn and free ch2, and the relationship between d(co), d(cn) and d(n2). Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences(Vol. 198 No. 1052): 62-81.

[M.W. Lucas and E.W.J. Mitchell, 1964],M.W. Lucas and E.W.J. Mitchell, 1964. 161. The threshold curve for the displacement of atoms in graphite-experiments on the resistivity changes produced in single crystals by fast electron irradiation at 15°k. Carbon, 1(3): 401-402.

[O. Matsumoto, 1994],O. Matsumoto, 1994. Electrochemical society, 141(L16).

[S.M. McCrory, 2011],S.M. McCrory, 2011. Chracterizing the pathway to formation of c-14 in irradiated graphite. Thèse.

[P.C. Minshall, 1995],P.C. Minshall, 1995. Radiolytic graphite oxidation revisited. Specialists meeting on graphite moderator lifecycle behaviour IAEA, TECDOC 901: 181-191.

[G.L. Montet and G.E. Myers, 1971],G.L. Montet and G.E. Myers, 1971. Threshold energy for the displacement of surface atoms in graphite. Carbon, 9(2): 179-183.

[S. Muhl et al., 1997],S. Muhl et al., 1997. Production and characterisation of carbon nitride thin films produced by a graphite hollow cathode system. Thin Solid Films, 308–309(0): 228-232.

[P.F. Nelson et al., 1992],P.F. Nelson et al., 1992. Functional forms of nitrogen in coals and the release of coal nitrogen as nox precursors (hcn and nh3). Symposium (International) on Combustion, 24(1): 1259-1267.

[R.E. Nightingale, 1962], Nuclear graphite. Academic Press.

[C. Niu, 1993],C. Niu, 1993. Science, 261: 334.

[D.J. Norfolk, 1980],D.J. Norfolk, 1980. Mechanisms involved in radiolytic carbon deposition from co2/co/ch4. Proceeding 8 of Salford: 67-74.

[D.J. Norfolk et al., 1983],D.J. Norfolk et al., 1983. Hydrocarbon chemistry in irradiated co2/co/ch4/h2o/h2 mixtures—i: A survey of the initial reactions. Radiation Physics and Chemistry (1977), 21(3): 307-319.

[Note_EDF, 1967],Note_EDF, 1967. Corrosion radiolytique du graphite. Interprétation des résultats d'analyses du gaz caloporteur dans les centrales edf 1 et edf 2. EDF Service d'études générales nucléaires, C 34-04.

[S.M. Ohr et al., 1972], Electron microscopy and structure of materials: Proceedings. Regents of the University of California.

[A. Petit et al., 1991],A. Petit et al., 1991. Radiolytic corrosion of graphite surveillance and lessons drawn from the operation of the bugey-1 reactor. IAEA-TecDoc-690, Proceedings of a Specialists Meeting held in Tokai-mura Japon: 265-272.

[L. Petit, 2009],L. Petit, 2009. The carbon-14 within irradiated graphite from french gcr: Main issues and review of the present understanding addressing low-level long-lived waste disposal, rapport interne, edf.

[R. Phillips, 1970],R. Phillips, 1970. Society of chemical Industry, 3rd conference Industrial carbon and graphite.

[H.O. Pierson, 1993], Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: Properties, processing, and applications. Noyes Publications.

[T. Podruzhina, 2004],T. Podruzhina, 2004. Graphite as radioactive waste: Corrosion behaviour under final repository conditions and thermal treatment. Thèse.

[B. Poncet, 2008],B. Poncet, 2008. Inventaire radioactif d'activation par identification calcul/mesure du graphite l'empilement et de l'aire support de de bugey 1 (etude edf ciden elidc0801169).

[B. Poncet, 2008a],B. Poncet, 2008a. Méthode et outils référentiels - calcul d'inventaire radioactif d'activation par identification calcul/mesure appliqué au graphite (note edf ciden elidc0801168°.

[W.A. Propp, 1998],W.A. Propp, 1998. Graphite oxidation: Thermodynamics/reactions. U.S. Department of Energy Environmental Management Spent Fuel Management Office, DOE/SNF/REP-018.

[P. Reuss, 2003], Précis de neutronique. EDP Sciences.

[J.N. Rouzaud and A. Oberlin, 1989],J.N. Rouzaud and A. Oberlin, 1989. Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons. Carbon, 27(4): 517-529.

[R.S. Sach and W.J. Williams, 1974],R.S. Sach and W.J. Williams, 1974. The diffusion of 14c in nuclear graphites. Carbon, 12(4): 425-432.

[Santé_Canada], Http://www.Hc-sc.Gc.Ca/index-fra.Php.

[M. Schmidt, 1964],M. Schmidt, 1964. Polymérisation thermique et sous rayonnement du sous-oxyde de carbone. Thèse en chimie tinctoriale.

[SRIM, 2010],SRIM, 2010. The stopping and range of ions in matter. J.F.Ziegler, M.D.Ziegler, J.P.Biersack.

[J. Standring and B.W. Ashton, 1965],J. Standring and B.W. Ashton, 1965. The effect of radiolytic oxidation by carbon dioxide on the porosity of graphite. Carbon, 3(2): 157-165.

[R. Takahashi et al., 1999],R. Takahashi et al., 1999. Investigation of morphology and impurity of nuclear grade graphite, and leaching mechanism of carbon-14. IAEA Technical Committee Meeting on Nuclear Graphite Waste Management, Manchester, United Kingdom, TCM-Manchester99: 176-190.

[N. Toulhoat et al., 2013],N. Toulhoat et al., 2013. Report on the carbon suboxide and hydrogenated carbonaceous deposits: Synthesis, charactérization and dissolution properties. Seventh Framework Programme - Carbowaste

[M. Tribet, 2007],M. Tribet, 2007. Etude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite. Thèse.

[C.-E. Vaudey, 2010],C.-E. Vaudey, 2010. Effet de la température et de la corrosion radiolytique sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire: Conséquences pour le stockage des graphites irradiés des réacteurs ungg.

[L. Vendé, 2012],L. Vendé, 2012. Comportement des déchets graphite en situation de stockage: Relâchement et répartition des espèces organiques et inorganiques du carbone 14 et du tritium en milieu alcalin. Thèse.

[W. Von Lensa et al., 2011],W. Von Lensa et al., 2011. Treatment and disposal of irradiated graphite and other carbonaceous waste. atw, 56.

[V.T. Wasselin, 2000],V.T. Wasselin, 2000. Processus primaires en chimie sous rayonnement - influence dutransfert d'energie linéique sur la radiolyse de l'eau.

[A.J. Wickham, 1995],A.J. Wickham, 1995. Graphite core stability during "care and maintenance" and "safe storage". AIEA TecDoc-901, Graphite Moderator Lifecycle Behaviour, Proceedings of a specialist meeting: 225–232.

[A.J. Wickham et al., 1977],A.J. Wickham et al., 1977. Recent advances in the theories of carbon dioxide radiolysis and radiolytic graphite corrosion. Radiation Physics and Chemistry (1977), 10(2): 107-117.

[Wired_Chemist, Wired_Chemist, Http://www.Wiredchemist.Com.

[C.J. Wood, 1980],C.J. Wood, 1980. Coolant chemistry in cegb reactors. Proceeding 1 of Salford: 1-17.

[J. Wright, 1980],J. Wright, 1980. Historical introduction to gas chemistry in nuclear reactors. Introduction of Salford Proceeding: 1-5.

[S.B. Wright, 1962],S.B. Wright, 1962. Radiation damage in solids. IAEA

[L. Xiaowei et al., 2004],L. Xiaowei et al., 2004. Effect of temperature on graphite oxidation behavior. Nuclear Engineering and Design, 227(3): 273-280.

[T. Yamamoto et al., 2012],T. Yamamoto et al., 2012. Kinetic study of fuel no formation from pyrrole type nitrogen. Fuel, 93(0): 213-220.

[M. Yvars, 1973],M. Yvars, 1973. Caractéristiques physico-chimique des dépôts carbonés obtenus par radiolyse de l'oxyde de carbone. Oxydation des dépôts. CEA Département de technologie Service de Physico-Chimie des Matériaux, D.TECH/SPCM/73-225/MY/ES(Note technique numéro 904).

[R. Zhong-Min et al., 1996],R. Zhong-Min et al., 1996. Characterization of carbon nitride films modified by low energy ion-beam bombardment. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 117(3): 249-252.

Chapitre 3

[M.R. Ammar, M.R. Ammar, Communication personelle.

[M.R. Ammar and J.-N. Rouzaud, 2010],M.R. Ammar and J.-N. Rouzaud, 2010. Caractérisation structurale multi-échelles de graphites nucléaires. Contrat ANDRA-ENS: Rapport final des travaux.

[A. Blondel, 2012],A. Blondel, 2012. Etude du comportement du chlore dans le graphite nucléaire: Effet de la température, de la radiolyse et de l'irradiation. Rapport d'avancement de 2ème année de doctorat.

[M. Brié, 1993],M. Brié, 1993. Caractérisation du graphite des empilements et chemises des éléments combustibles. Note Technique CEA, Réf. DTA/DIR-93-NT 06.

[A.C. Ferrari and J. Robertson, 2000],A.C. Ferrari and J. Robertson, 2000. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. Physical Review B, 61(20): 14095-14107.

[W.M. Haynes et al., 2012], Crc handbook of chemistry and physics 2012-2013. CRC Press.

[T. Jawhari et al., 1995],T. Jawhari et al., 1995. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. Carbon, 33(11): 1561-1565.

[OriginPro-8.1, OriginPro-8.1, Origin, data analysis and graphing softwarer. RITME Sorftware.

[L. Raimbault, 2012],L. Raimbault, 2012. Profils en profondeur de li-7, n-15 et h-2 dans le graphite: Etude de faisabilité par sims Centre de Géosciences de l'Ecole des Mines de Paris à Fontainebleau, Rapport technique R120328RAIM.

[A. Sadezky et al., 2005],A. Sadezky et al., 2005. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. Carbon, 43(8): 1731-1742.

[F. Tuinstra and J.L. Koenig, 1970],F. Tuinstra and J.L. Koenig, 1970. Raman spectrum of graphite. Journal of Chemical Physics, 53(3).

[C.-E. Vaudey, 2010],C.-E. Vaudey, 2010. Effet de la température et de la corrosion radiolytique sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire: Conséquences pour le stockage des graphites irradiés des réacteurs ungg.

[I. Vickridge and G. Amsel, 1990],I. Vickridge and G. Amsel, 1990. Spaces: A pc implementation of the stochastic theory of energy loss for narrow-resonance depth profiling. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 45(1–4): 6-11.

[Y. Wang, 2010],Y. Wang, 2010. Handbook of modern ion beam materials analysis.

[J.F. Ziegler et al., 2010],J.F. Ziegler et al., 2010. Srim – the stopping and range of ions in matter (2010). Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 268(11–12): 1818-1823.

Chapitre 4

[M.R. Ammar and J.-N. Rouzaud, 2010],M.R. Ammar and J.-N. Rouzaud, 2010. Caractérisation structurale multi-échelles de graphites nucléaires. Contrat ANDRA-ENS: Rapport final des travaux.

[H. Atsumi, 2003],H. Atsumi, 2003. Hydrogen retention in graphite and carbon materials under a fusion reactor environment. Journal of Nuclear Materials, 313–316(0): 543-547.

[T.D. Burchell et al., 2011],T.D. Burchell et al., 2011. A study of the annealing behavior of neutron irradiated graphite. Carbon, 49(1): 3-10.

[Z.W. Deng and R. Souda, 2002],Z.W. Deng and R. Souda, 2002. Synthesis and thermal decomposition of carbon nitride films prepared by nitrogen ion implantation into graphite. Thin Solid Films, 406(1–2): 46-53.

[A. Dyer and G.E. Moorse, 1982],A. Dyer and G.E. Moorse, 1982. The radiolysis of simple gas mixtures—i: Rates of production and destruction of methane in mixtures with carbon dioxide as a major constituent. Radiation Physics and Chemistry 20(5–6): 315-321.

[C. Ferradini and J.-P. Jay-Gerin, 1999],C. Ferradini and J.-P. Jay-Gerin, 1999. La radiolyse de l'eau et des solutions acqueuses: Historiques et actualités. Can. J. Chem., 77: 1542-1575.

[M. Gauthron, 1986], Introduction au génie nucléaire: Neutronique et matériaux. Institut national des sciences et techniques nucléaires, Commissariat à l'énergie atomique.

[M. Gouider, 2004],M. Gouider, 2004. Tribologie des composites carbone/carbone: Echelles et contributions relatives de la mécanique et de la physico-chimie. Thèse.

[G.W. Hinman et al., 1969],G.W. Hinman et al., 1969. 115. Vacancy and interstitial-cluster concentrations in irradiated graphite. Carbon, 7(6): 727.

[M.A. Kanter, 1957],M.A. Kanter, 1957. Physical Review 107(655).

[S.M. McCrory, 2011],S.M. McCrory, 2011. Chracterizing the pathway to formation of c-14 in irradiated graphite. Thèse.

[H. Okuno, H. Okuno, Synthesis and characterization of carbon-based materials. Thèse de l'université catholique de Louvain - Faculté des sciences appliquées, Unité de Physico-chimie et Physique des Matériaux.

[E. Quirico, E. Quirico, Spectrométrie raman de matériaux carbonés désordonnés d'intérêt astrophysique. Matière organisque et processus astéroïdaux. Mémoire d'Habilitation à diriger des Recherches de L'Université Joseph Fourier.

[J.N. Rouzaud and A. Oberlin, 1989],J.N. Rouzaud and A. Oberlin, 1989. Structure, microtexture, and optical properties of anthracene and saccharose-based carbons. Carbon, 27(4): 517-529.

[R.S. Sach and W.J. Williams, 1974],R.S. Sach and W.J. Williams, 1974. The diffusion of 14c in nuclear graphites. Carbon, 12(4): 425-432.

[SRIM, 2010],SRIM, 2010. The stopping and range of ions in matter. J.F.Ziegler, M.D.Ziegler, J.P.Biersack.

[T. Trevathan, 2012], Atomistic simulations of extended line defects in graphite.

[C.-E. Vaudey, 2010],C.-E. Vaudey, 2010. Effet de la température et de la corrosion radiolytique sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire: Conséquences pour le stockage des graphites irradiés des réacteurs ungg.

[D. Vulpius et al., 2013],D. Vulpius et al., 2013. Location and chemical bond of radionuclides in neutron-irradiated nuclear graphite. Journal of Nuclear Materials, 438(1–3): 163-177.

[W. Windes et al., 2007],W. Windes et al., 2007. Graphite technology development plan. Idaho National Laboratory.

Chapitre 5

[J.E. Antill and K.A. Peakall, 1960],J.E. Antill and K.A. Peakall, 1960. Attack of graphite by an oxidising gas at low partial pressures and high temperatures. Journal of Nuclear Materials, 2(1): 31-38.

[F. Audubert et al., 2010],F. Audubert et al., 2010. La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire. Monographie DEN/CEA.

[A. Blanchard, 2000],A. Blanchard, 2000. Appendix 1: Radiolytic oxydation in graphite et appendix 2: The thermal oxydation of graphite. AIEA TecDoc-1154.

[A. Blondel et al., 2013],A. Blondel et al., 2013. Recent advances on the thermal behaviour of chlorine in nuclear graphite Article soumis dans Carbon.

[J. Cleaver, 2011],J. Cleaver, 2011. Thermal treatment of irradiated graphite for the removal of c-14. Thèse.

[J. Comte and C. Guy, 2010],J. Comte and C. Guy, 2010. Water impregnation kinetics in nuclear graphite samples from ungg reactors. Technical Report (WP6 Task 1) Carbowaste.

[S. Ergun, 1962], Kinetics of the reactions of carbon dioxide and steam with coke. U.S. Government Printing Office.

[J. Fachinger, 2008],J. Fachinger, 2008. Decontamination of nuclear graphite. Nuclear Engineering and Design, 238: 3086-3091.

[M.W. Florjan, 2009],M.W. Florjan, 2009. Dekontamination von nucleargraphit durch thermische behandlung. Thèse.

[J.J. Kane et al., 2013],J.J. Kane et al., 2013. An oxygen transfer model for high purity graphite oxidation. Carbon, 59(0): 49-64.

[M.A. Kanter, 1957],M.A. Kanter, 1957. Physical Review 107(655).

[G. Laurent, 2009],G. Laurent, 2009. Traitement de déchets radioactifs carbonés. Brevet numéro FR 0951517 du 11 Mars 2009 et USA 12/437,195 du 07 Mai 2009 - Numéro de publication internationale: WO 2010/103210.

[M. Le Guillou et al., 2013],M. Le Guillou et al., 2013. Thermal behavior of deuterium implanted into nuclear graphite studied by nra. Soumis dans Nuclear Instruments ans Methods in Physics Research Section B.

[S.B. Lyon, 2010],S.B. Lyon, 2010. Degradation of carbon and graphite. Shreir's corrosion fourth edition, vol 1 - Basic concepts, high temperature corrosion.

[M. Oubal et al., 2010],M. Oubal et al., 2010. Interaction of water molecules with defective carbonaceous clusters: An ab initio study. Surface Science, 604(19–20): 1666-1673.

[T. Podruzhina, 2004],T. Podruzhina, 2004. Graphite as radioactive waste: Corrosion behaviour under final repository conditions and thermal treatment. Thèse.

[Programme_R&D, 2011-2013],Programme_R&D, 2011-2013. Programme de r&d 2011-2013 sur le traitement des déchets de graphite. référence EDF ELI1100012.

[W.A. Propp, 1998],W.A. Propp, 1998. Graphite oxidation: Thermodynamics/reactions. U.S. Department of Energy Environmental Management Spent Fuel Management Office, DOE/SNF/REP-018.

[R.S. Sach and W.J. Williams, 1974],R.S. Sach and W.J. Williams, 1974. The diffusion of 14c in nuclear graphites. Carbon, 12(4): 425-432.

[B.R. Stanmore et al., 2001],B.R. Stanmore et al., 2001. The oxidation of soot: A review of experiments, mechanisms and models. Carbon, 39(15): 2247-2268.

[W. Von Lensa et al., 2011],W. Von Lensa et al., 2011. Treatment and disposal of irradiated graphite and other carbonaceous waste. atw, 56.

[H. Wang et al., 2003],H. Wang et al., 2003. Coal oxidation at low temperatures: Oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling. Progress in Energy and Combustion Science, 29(6): 487-513.

[L. Xiaowei et al., 2004],L. Xiaowei et al., 2004. Effect of temperature on graphite oxidation behavior. Nuclear Engineering and Design, 227(3): 273-280.

Liste des figures

Liste des tableaux

Annexe 1 :

Calcul des énergies de recul du ^{14}C

La capture d'un neutron thermique transmet une énergie de recul au noyau fils *[R. R. Coltman, 1962; U.S.Departement_of_Energy, 1993]* qui se calcule pour la réaction **$^{13}C(n,\gamma)^{14}C$** à partir du théorème de conservation des moments.

$$\frac{E_\gamma}{c} = A \times v \quad (1)$$

Avec Eγ l'énergie du photon en J, c la célérité de la lumière en m s^{-1}, A la masse atomique de l'atome déplacé en kg et v la vitesse de cet atome en m s^{-1}.

L'énergie de recul est définie comme une énergie cinétique.

$$E_R = \frac{1}{2} \times A \times v^2 \quad (2)$$

avec E_R l'énergie de recul en J.

En combinant l'expression (2) et l'équation (1), il est possible d'obtenir l'énergie de recul d'un atome déplacé en fonction de l'énergie du photon émis par ce même atome.

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2 \times A \times c^2} \quad (3)$$

En utilisant le changement d'unité suivant :

1 MeV = $1{,}6 \times 10^{-13}$ J

1 uma = $1{,}66 \times 10^{-27}$ kg

L'expression (3) devient :

$$E_R = \frac{1{,}6 \times 10^{-13} \times E_\gamma^2}{2 \times A \times (3 \times 10^8)^2 \times 1{,}66 \times 10^{-27}} = 5{,}4 \times 10^{-4} \times \frac{E_\gamma^2}{A} \quad (4)$$

Avec E_R l'énergie de recul en MeV, E_γ l'énergie du photon en MeV, A la masse atomique de l'atome déplacé en uma.

Le Tableau 1 rassemble les énergies de recul calculées à partir de la formule (4) pour les différentes raies γ de la réaction $^{13}C(n,\gamma)^{14}C$ et leur probabilité d'émission.

E_γ (keV)	496	809	1274	1587	2083	6092	6588	8174
I_γ (%)	7,97	3,6	4,9	8,43	2,45	16,2	-	83,5
E_R (eV)	9,5	25,2	62,6	97,1	167,4	1431,5	1674,1	2577,1

Tableau 1: Energies de recul de la réaction $^{13}C(n,\gamma)^{14}C$ en fonction de l'énergie du gamma émis *[T.U.N.L.]*

On constate que les énergies de recul calculées sont supérieures à l'énergie de liaison d'environ 7 eV du carbone dans les cycles aromatiques du graphite. Aussi, lorsque le ^{14}C est produit par activation neutronique du ^{13}C, il est éjecté en dehors des plans graphènes.

De la même manière, il est possible de calculer l'énergie de recul pour la réaction **$^{14}N(n,p)^{14}C$** :

L'énergie Q libérée par cette réaction exothermique est de 0,627 MeV*[T.U.N.L.]*

$$\text{Or, } Q = E_{14C} + E_p - E_n - E_{14N} \quad (5)$$

L'atome d'azote étant au repos et l'énergie de 0,025 eV du neutron thermique étant négligeable, on obtient :

$$Q = E_{14C} + E_p = 0{,}627\ MeV \quad (6)$$

Sachant que $E_p = 0{,}585\ MeV$, l'énergie de ^{14}N peut être calculée à partir de l'équation (6).

$$\begin{aligned} E_{14_C} &= Q - E_p \\ &= 0{,}627 - 0{,}585 \\ &= 42\ keV \end{aligned}$$

L'énergie de recul de ^{14}C formé par activation neutronique de ^{14}N est donc d'environ 42 keV. Cette énergie est largement supérieure au 7 eV de l'énergie de liaison du C dans les plans graphènes. Le ^{14}C est donc susceptible de se placer en position interstitielle.

Références :

[R.R. Coltman, 1962],R.R. Coltman, 1962. Reactor damage in pure metals. Journal of Applied Physics, 33(12): 3509-3522.

[T.U.N.L.], T.U.N.L., Http://www.Tunl.Duke.Edu/.

[U.S.Departement_of_Energy, 1993],U.S.Departement_of_Energy, 1993. Doe fundamentals handbook. Thermal and displacement spikes due to irradiation. Material Science DOE-HDBK-1017/2-93, 2: 36-39.

Annexe 2 :

Implantation ionique

Cette annexe présente les formules utilisées pour déterminer à partir des simulations SRIM-2010 *[J. F. Ziegler et al., 2010]* la quantité d'ions implantés et la quantité de déplacements par atome générés par l'implantation ionique.

1. Quantité d'ions implantés

Le logiciel SRIM-2010 permet d'estimer la quantité d'ions implantés en fonction de la fluence d'implantation. Dans notre étude, le choix de la fluence est un compromis entre une quantité implantée suffisante pour être détectée et une déstructuration limitée du matériau.

Pour une fluence d'implantation donnée, la quantité d'ions implantés en ppm se calcule à partir de la relation (1) *[C-E.Vaudey, 2010]*:

$$c = \left(\frac{C.\phi}{C.\phi + X.d.N_A / M} \right) \times 10^6 \qquad (1)$$

avec c : la concentration locale de l'élément implanté en ppm

C : la concentration locale simulée par SRIM-2010 en $\frac{at.implantés}{cm^3} / \frac{at.implantés}{cm^2}$

ϕ : la fluence d'implantation en at/cm^2 choisie par l'utilisateur

X : le nombre d'atomes de la matrice qui vaut 1 dans le cas du graphite

d : la masse volumique du graphite en g/cm^3

N_A: le nombre d'Avogadro

M: la masse molaire du graphite

2. Nombre de déplacements par atome

L'implantation occasionne une déstructuration de la matrice qu'il est possible d'évaluer en calculant le nombre de déplacements par atome (dpa). Le calcul s'effectue à partir de la relation (2) *[C-E.Vaudey, 2010]*:

$$N = \frac{C'.\phi}{X.d.N_A / M.10^8} \qquad (2)$$

avec N : le nombre de lacunes créées par ion incident en déplacement par atome (dpa)

C' : la concentration locale de défauts simulée par SRIM-2010 en lacunes/Å/ion incident.

Annexe 3:

Profilométrie par réaction nucléaire résonnante $^{13}C(p,\gamma)^{14}N$ et logiciel SPACES

Les réactions nucléaires résonnantes présentent des variations brusques de leur section efficace lorsque les particules incidentes ont une énergie qui correspond à l'énergie d'excitation d'un niveau énergétique identifié de l'atome résonnant. Si les résonances possèdent une largeur en énergie faible, alors elles permettent d'établir un profil de concentration en profondeur des atomes résonnants avec une excellente résolution spatiale.

La Figure 1 présente le principe général d'utilisation de la réaction nucléaire résonnante $^{13}C(p,\gamma)^{14}N$. En bleu est schématisé la section efficace de la réaction et en rose le profil de distribution en profondeur de ^{13}C.

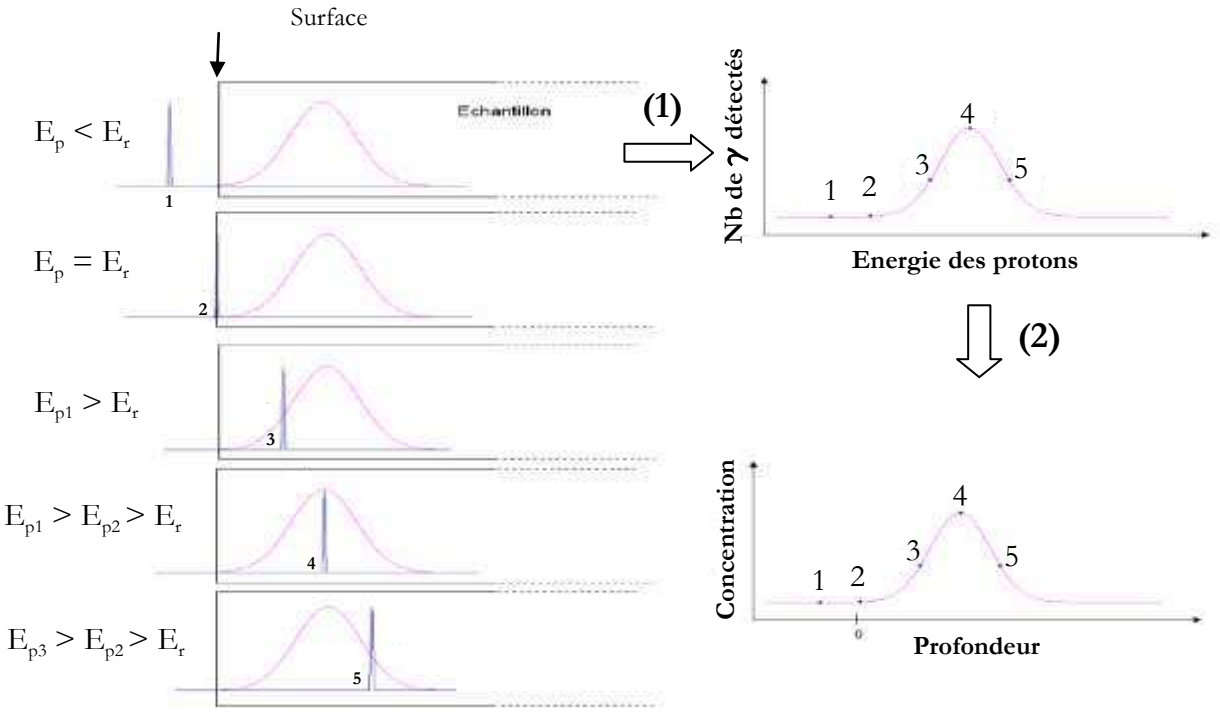


Figure 1: Principe d'utilisation de la réaction nucléaire résonnante $^{13}C(p,\gamma)^{14}N$ pour le profilage du ^{13}C

(1) Pour chaque énergie incidente du faisceau d'analyse, nous obtenons un spectre gamma. La Figure 2 présente un exemple de spectre obtenu représentant le nombre de gamma détectés en fonction des canaux de détection. L'étalonnage du système d'acquisition par des étalons externes de ^{60}Co (Eγ= 1173 keV et 1332 keV), de ^{22}Na ((Eγ= 1274 keV) et de ^{15}N (Eγ= 4430 keV) permet de convertir les canaux en énergie.

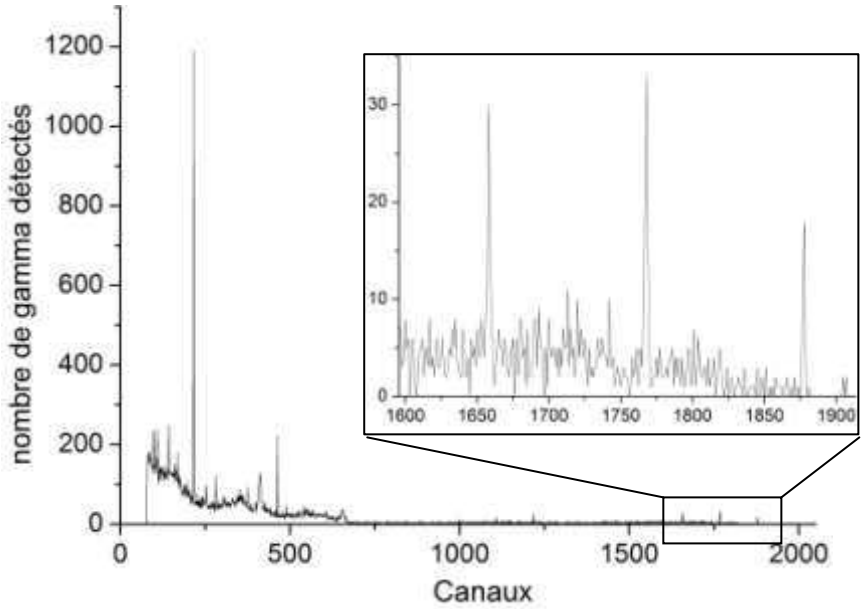


Figure 2: Spectre gamma obtenu avec des protons de 1760 keV lors de la réaction ^{13}C(p,γ)^{14}N

Dans le médaillon de la Figure 2, les trois principaux pics observés correspondent de droite à gauche aux gamma de 9,17 MeV, au pic de simple échappement et au pic de double échappement. A l'aide du logiciel OriginPro 8.1, ce spectre est en premier lieu traité de façon à soustraire le bruit de fond puis chacun des trois pics est intégré et sommé aux deux autres.Ceci est répété sur chaque spectre obtenu pour les différentes énergies incidentes du faisceau d'analyse. On obtient alors une courbe d'excitation représentant le nombre de gamma détectés en fonction de l'énergie du faisceau d'analyse (Figure 3).

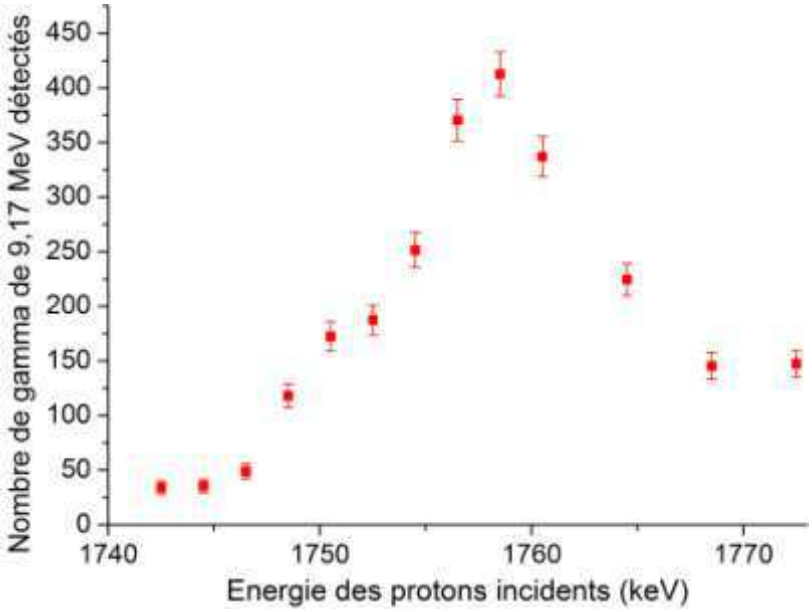


Figure 3: Courbe d'excitation obtenue pour la réaction $^{13}C(p,\gamma)^{14}N$ lors d'un balayage en énergie compris entre 1742 et 1772 keV

(2) Cette courbe d'excitation est une convolution entre la fonction instrument $\bar{\sigma}(\bar{E})$, qui correspond à la largeur énergétique du faisceau, et la fonction $\widehat{W}(u)$ qui représente la contribution du profil de concentration C(x) des atomes raisonnants compte tenu de la dispersion de la perte d'énergie ou « straggling », caractérisée par une densité de probabilité que la particule incidente ait perdu une quantité d'énergie u à la profondeur x. Pour extraire C(x) de ce signal, nous utilisons le logiciel SPACES développé par I.Vickridge et G.Amsel. En tenant compte du straggling et de la largeur énergétique du faisceau, le logiciel simule la courbe d'excitation correspondante à un échantillon dont la composition en profondeur en atomes résonnants a été définie par l'utilisateur. Ce dernier modifie ensuite la concentration en atomes résonnants dans chaque couche constituant l'échantillon, jusqu'à ce que la courbe d'excitation simulée s'ajuste à la courbe d'excitation expérimentale. Pour plus de détail sur les calculs mis en œuvre par le logiciel, le lecteur pourra se reporter à la thèse de B.Maurel *[B. Maurel, 1980]* et à l'article de I.Vickridge et G.Amsel *[I. Vickridge and G. Amsel, 1990]*.

Dans la pratique, pour extraire C(x) de la courbe d'excitation, nous commençons tout d'abord par estimer la largeur énergétique du faisceau. Pour cela, nous fixons la concentration de ^{13}C à 1,07 % at. (abondance isotopique de ^{13}C) dans tout l'échantillon. Nous faisons ensuite varier $\bar{\sigma}(\bar{E})$ jusqu'à ce que le palier du spectre obtenu expérimentalement, qui correspond au signal provenant du ^{13}C constitutif de la matrice, soit ajusté par la courbe simulée. La Figure 4 présente l'évolution de la courbe d'excitation simulée pour différentes valeurs de $\bar{\sigma}(\bar{E})$ et pour une concentration en ^{13}C de 1,07 % at. dans tout l'échantillon.

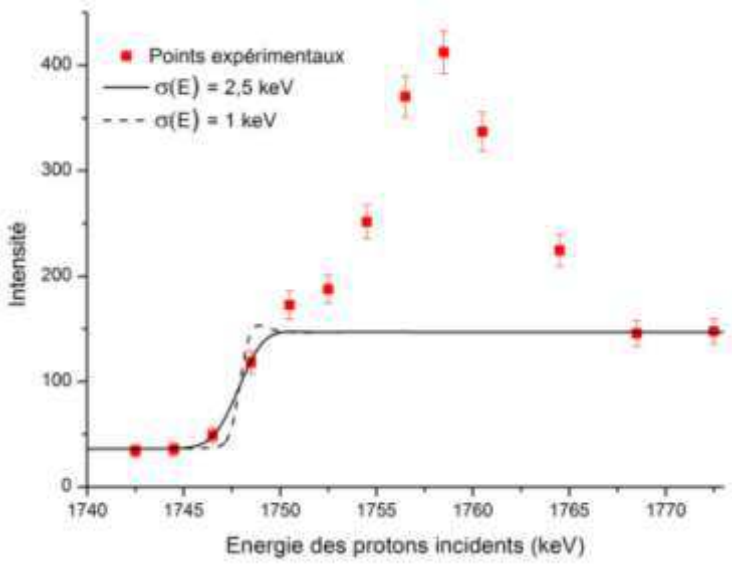


Figure 4: Utilisation du logiciel SPACES pour évaluer la dispersion énergétique du faisceau

Si l'échantillon n'était pas implanté en ^{13}C, la courbe d'excitation obtenue expérimentalement correspondrait à une fonction sigmoïde. Le front de montée est obtenu lorsque l'énergie du faisceau correspond à l'énergie de la résonnance. Dans ce cas, la réaction se produit sur les atomes de ^{13}C de la surface. Nous observons que lorsque la résolution énergétique du faisceau se détériore le front de montée de la courbe d'excitation et de moins en moins verticale. Pour l'accélérateur Van de Graaff de l'IPNL $\sigma(E)$ a été estimée entre 1 et 2,5 keV selon les spectres expérimentaux utilisés.

Après avoir déterminé $\sigma(E)$, nous ajustons les points expérimentaux en modifiant la concentration dans les couches simulant l'échantillon. Les tailles des couches sont choisie comme un multiple de la somme quadratique de la largeur énergétique du faisceau $\sigma(E)$ et du straggling calculé par SPACES. Comme le straggling augmente avec le parcours des ions dans la matière la largeur des couches augmente en profondeur. La Figure 5 présente un ajustement, réalisé par le logiciel SPACES, d'une courbe d'excitation expérimentale obtenue grâce à la réaction $^{13}C(p,\gamma)^{14}N$ sur un échantillon implanté en ^{13}C (a) et le profil de concentration en ^{13}C déduit (b).

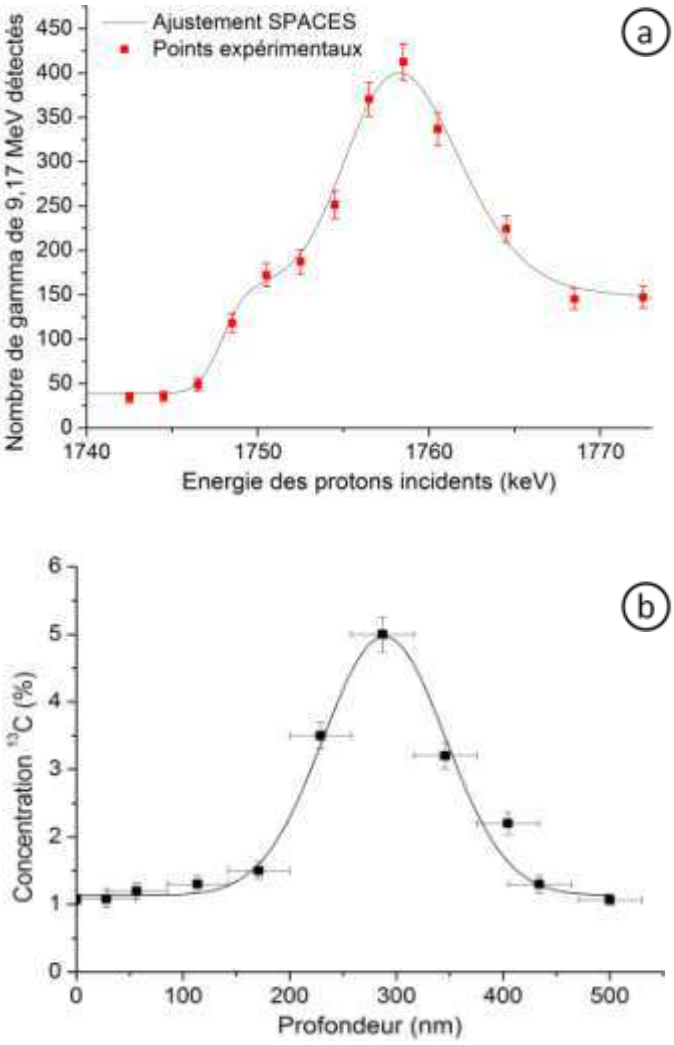


Figure 5: (a) Ajustement réalisé par le logiciel SPACES, d'une courbe d'excitation expérimentale obtenue grâce à la réaction $^{13}C(p,\gamma)^{14}N$ sur un échantillon implanté en ^{13}C et (b) le profil de concentration en ^{13}C déduit

Les erreurs en profondeur sur le profil de concentration correspondent au demie-largeur de couches. Les erreurs sur la concentration sont déterminées par un ajustement haut et bas de la courbe d'excitation passant par les extrémités des barres d'erreurs statistiques.

Références :

[B. Maurel, 1980], B. Maurel, 1980. Théorie stochastique de la perte d'énergie dans la matière des particules chargées rapides. Application aux courbes d'excitation autour des résonances nucléaires étroites et à la mesure de profils de concentration près de la surface des solides. Université Paris VII.

[I. Vickridge and G. Amsel, 1990], I. Vickridge and G. Amsel, 1990. Spaces: A pc implementation of the stochastic theory of energy loss for narrow-resonance depth profiling. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 45(1–4): 6-11.

Annexe 4:

Traitement des chronogrammes SIMS ou ToF-SIMS permettant d'obtenir les profils de concentration de ^{13}C, ^{14}N ou ^{15}N

Dans cette annexe, nous détaillons les étapes permettant d'obtenir les profils de concentration de ^{13}C, ^{14}N et ^{15}N à partir des chronogrammes obtenus par SIMS ou par ToF-SIMS

1) *Profil de concentration de ^{13}C mesuré par SIMS ou par ToF-SIMS*

Les profils de concentrations de ^{13}C sont obtenus en traitant de la même façon les chronogrammes acquis par SIMS ou par ToF-SIMS. La seule étape qui diffère est l'ajustement initial par une gaussienne du chronogramme très bruité obtenu par ToF-SIMS. La Figure 1 présente un exemple de chronogrammes obtenus (a) par SIMS et (b) par ToF-SIMS

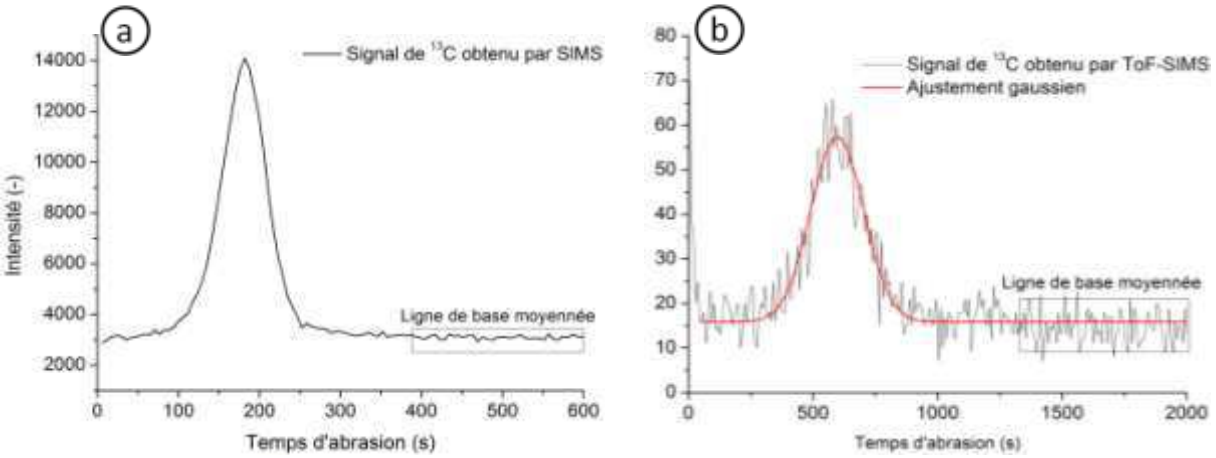


Figure 1: Signaux de ^{13}C obtenus (a) par SIMS et (b) par ToF-SIMS sur un échantillon implanté en ^{13}C à une fluence de 6 x 10^{16} at/cm²

- ***Conversion temps-profondeur***

Chaque temps t_i du chronogramme est converti en une profondeur p_i à partir de la relation (1)

$$p_i = \frac{t_i \times p_{moy}}{t_{tot}} \quad (1)$$

Où p_{moy} correspond à la profondeur moyenne du cratère mesurée par interférométrie optique et t_{tot} au temps total d'abrasion.

- ***Conversion intensité-concentration***

Pour convertir l'intensité I_i de chaque point du chronogramme en une concentration C_i, le signal provenant du ^{13}C constitutif de la matrice, correspondant à la ligne de base du chronogramme, est moyenné et utilisé comme étalon interne selon la relation (2) :

$$C_i = \frac{I_i \times 1{,}07}{I_{L.B.}} \qquad (2)$$

Où 1,07 correspond à l'abondance isotopique de ^{13}C en % at. et $I_{L.B.}$ correspond à l'intensité de la ligne de base correspondant au ^{13}C naturel.

- ***Calculs d'erreur***

Le calcul d'erreur est réalisée à partir des formules (1) et (2) et de la formule de propagation des erreurs.

- L'erreur sur la profondeur e_{pi} est calculée à partir de la relation (3) :

$$e_{p_i} = \sqrt{\frac{t_i^2}{t_{tot}^2} \times e_{p_{moy}}^2} \qquad (3)$$

Où $e_{p_{moy}}$, correspond à l'erreur sur la profondeur moyenne du cratère.

- L'erreur sur la concentration e_{ci} est calculée à partir de la relation (4) :

$$e_{c_i} = c_i \times \sqrt{\left(\frac{e_{I_i}}{I_i}\right)^2 + \left(\frac{0{,}08}{1{,}07}\right)^2 + \left(\frac{e_{I_{L.B.}}}{I_{L.B.}}\right)^2} \qquad (4)$$

Avec $$e_{I_i} = \sqrt{I_i} \qquad (5)$$

$$e_{I_{L.B.}} = \sqrt{I_{L.B.}} \qquad (6)$$

Où e_{I_i} correspond à l'erreur sur l'intensité, 0,08 correspond à l'erreur sur l'abondance isotopique de ^{13}C en % at., et $e_{I_{L.B.}}$ correspond à l'erreur sur l'intensité de la ligne de base du chronogramme.

2) *Profil de concentration de ^{14}N mesuré par SIMS*

La Figure 2 présente les signaux de ^{14}N et de ^{12}C acquis par SIMS. Le ^{12}C est l'invariant de la matrice et sert à normaliser le signal de ^{14}N.

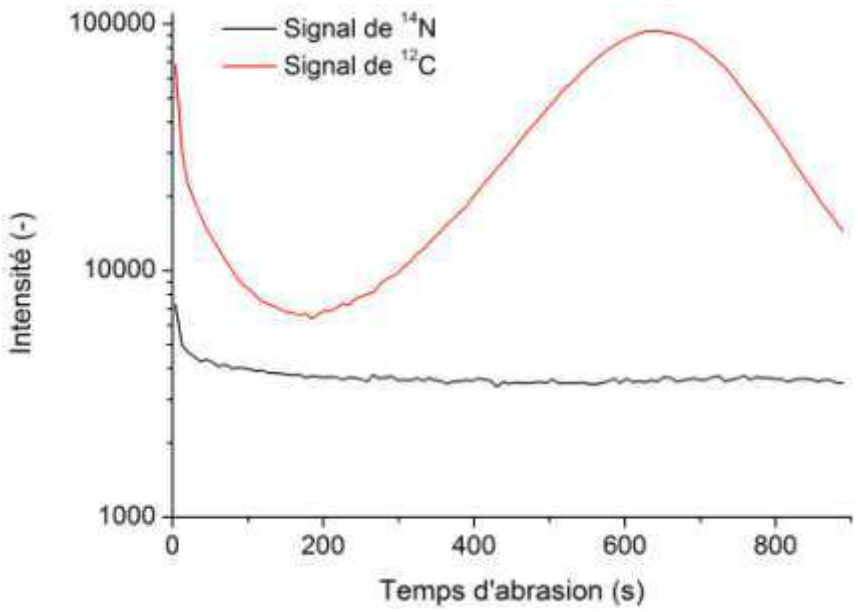


Figure 2: Sigaux de ^{14}N et ^{12}C acquis par SIMS sur un échantillon implanté en ^{14}N à une fluence de 6 x 10^{16} at/cm²

- ***Homogénéisation des temps***

En SIMS, les signaux ^{12}C et ^{14}N sont acquis l'un après l'autre à chaque cycle d'abrasion. Il est donc nécessaire de réaliser dans un premier temps une interpolation linéaire du signal de ^{14}N entre deux cycles de mesure pour obtenir l'intensité du signal au même temps d'analyse que le signal de ^{12}C. Pour cela nous appliquons la relation (7) pour avoir l'intensité du signal ^{14}N au temps t_C du signal ^{12}C avec Δt la durée d'un cycle d'analyse:

$$\boldsymbol{X(t_c) = \frac{|t_i - t_c|}{\Delta t} \times X(t_i) + \frac{|t_i + \Delta t - t_c|}{\Delta t} \times X(t_i + \Delta t)} \quad (7)$$

- ***Normalisation du signal ^{14}N***

Pour s'affranchir des variation d'intensité de la source primaire et pouvoir comparer plusieurs chronogrammes entre eux, le signal ^{14}N est normalisé par le signal ^{12}C.

- ***Soustraction du signal de l'azote adsorbée en surface***

Sur la figure 2, nous observons que le signal de ^{14}N est composé d'un profil diffusif jusqu'à environ 200 secondes d'abrasion qui correspond à l'azote adsorbée à la surface du graphite. Pour s'en affranchir, ce profil diffusif est ajusté par une exponentielle asymptotique soustraite ensuite au signal initial.

- ***Conversion temps-profondeur***

La conversion temps-profondeur est réalisée comme pour le ^{13}C à partir de la relation (1)

- ***Conversion intensité-concentration***

La concentration C_i est obtenue à chaque profondeur p en multipliant l'intensité I_i du signal normalisé $^{14}N/^{12}C$ à cette profondeur par un coefficient k calculé à partir de la relation (8) :

$$k = \frac{F}{d} \times \frac{100}{\int I_i(p)dp} \qquad (8)$$

k est en % at., F correspond à la fluence d'implantation (at/cm²) et d la densité du matériau.

Un unique facteur k, calculé sur un échantillon tel qu'implanté, est arbitrairement choisi et utilisé pour la normalisation de l'ensemble des profils obtenus.

3) *Profil de concentration de ^{15}N mesuré par SIMS*

- ***Homogénéisation des temps***

Comme précédemment, il est nécessaire d'homogénéisé les temps d'analyse de ^{12}C et ^{15}N à l'aide de la relation (7).

- ***Normalisation du signal ^{15}N***

Comme précédemment, le signal de ^{15}N est normalisé par celui de ^{12}C.

- ***Conversion temps-profondeur***

La conversion temps-profondeur est réalisée comme pour le ^{13}C à partir de la relation (1)

- ***Conversion intensité-concentration***

La conversion intensité-concentration est réalisée à partir de la relation (8)

Annexe 5:

Quantification des mécanismes de migration en suivant l'évolution d'un profil de concentration gaussien

---

Les trois mécanismes macroscopiques susceptibles d'influencer la répartition d'une espèce ionique implantée dans un matériau sont :

- La diffusion correspondant à un déplacement stochastique de chaque atome de la matrice sous l'effet d'un gradient de concentration ;
- Le transport correspondant à un déplacement dans une direction privilégiée de l'ensemble des atomes sous l'effet d'un force appliquée à l'ensemble des atomes ;
- Le relâchement correspondant à la disparition d'une partie des atomes (vaporisation dans le milieu extérieur, raccourci de diffusion).

Equation mathématique de la diffusion

De manière formelle, on peut modéliser ces trois mécanismes par l'équation de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + < v > \frac{\partial c}{\partial x} - \ k\,c \qquad (1)$$

Avec c la concentration de l'espèce étudiée, D le coefficient de diffusion, $< v >$ la vitesse de transport, et k le coefficient de relâchement.

On démontre que la relation (2) est solution de l'équation (1) en utilisant les conditions initiales (3) :

$$c(x,t) = \frac{Q_0 \exp\,(-kt)}{2\sqrt{2\pi D t}} \exp\left(-\frac{(x - x_0 + <v> t)^2}{4Dt}\right) \qquad (2)$$

Les conditions initiales utilisées sont :

$$c_{init}(x) = \begin{Bmatrix} 0 & x \neq x_0 \\ Q_0 & x = x_0 \end{Bmatrix} \qquad (3)$$

On peut alors déterminer un temps t_0 tel que le profil $c(x, t_0)$ corresponde au profil tel qu'implanté.

Le profil de concentration initial

Après implantation, il est possible de mesurer l'écart type de la distribution de l'élément implanté. On peut alors exprimer le temps t_0 nécessaire à l'obtention d'un tel profil à partir d'une distribution de Dirac centrée en x_0, profondeur moyenne d'implantation mesurée. On a donc :

$$c(x = x_0; t = t_0) = \frac{Q_0 \exp(-kt_0)}{2\sqrt{2\pi D t_0}} \exp\left(-\frac{(<v>t_0)^2}{4Dt_0}\right) \quad (4)$$

On peut calculer la concentration à la largeur à mi-hauteur :

$$c\left(x = x_0 + x_{\frac{1}{2}init}; t = t_0\right) = \frac{Q_0 \exp(-kt_0)}{2\sqrt{2\pi D t_0}} \exp\left(-\frac{\left(x_{\frac{1}{2}init} + <v> t_0\right)^2}{4Dt_0}\right) \quad (5)$$

Or, par définition de la largeur à mi-hauteur, on a :

$$c\left(x = x_0 + x_{\frac{1}{2}init}; t = t_0\right) = \frac{1}{2} c(x = x_0; t = t_0)$$
$$\leftrightarrow \exp\left(-\frac{x_{\frac{1}{2}init}^2 + 2x_{\frac{1}{2}init} <v> t_0}{4Dt_0}\right) = \frac{1}{2} \quad (6)$$

On obtient donc :

$$\frac{x_{\frac{1}{2}init}^2}{4D\ln(2) - 2x_{\frac{1}{2}init}<v>} = t_0 \quad (7)$$

On cherche maintenant à évaluer la variation des paramètres caractéristiques de la distribution au cours d'une évolution du temps t_0 à t ($x_{\frac{1}{2}}$ pour la diffusion, $Q(t)$ pour le relâchement et x_0 pour le transport). Afin d'isoler chaque phénomène on peut étudier l'évolution de la concentration en fixant les autres paramètres.

Détermination du coefficient de diffusion

En supposant que la diffusion est le phénomène prépondérant, correspondant au cas où $k = 0$ et $< v >= 0$, le profil de concentration peut être modélisé par la distribution :

$$c(x,t) = \frac{Q_0}{2\sqrt{2\pi D(t+t_0)}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4D(t+t_0)}\right) \quad (8)$$

De manière similaire au raisonnement précédent on peut obtenir le temps t_{recuit} de recuit nécessaire à l'obtention d'une largeur à mi-hauteur $x_{\frac{1}{2}\,t_{recuit}}$. On pose

$$c\left(x = x_0 + x_{\frac{1}{2}\,t_{recuit}}; t_{recuit}\right) = \frac{1}{2}\, c(x = x_0; t_{recuit}) \quad (9)$$

Ce qui correspond à :

$$\exp\left(-\frac{x^2_{\frac{1}{2}t}}{4D(t_{recuit}+t_0)}\right) = \frac{1}{2} \quad (10)$$

On peut donc obtenir :

$$\frac{x^2_{\frac{1}{2}t_{recuit}} - x^2_{\frac{1}{2}init}}{t_{recuit} \times 4ln(2)} = D = \frac{\sigma^2_{t_{recuit}} - \sigma^2_0}{2t_{recuit}} \quad (11)$$

Avec σ_0 et σ_t respectivement l'écart type avant et après recuit.

Détermination de la vitesse de transport

Appliquons le changement de variable :

$$x_{o\,t_{recuit}} = x_o + < v > t_{recuit} \quad (12)$$

où $x_{o\,t_{recuit}}$ représente la profondeur du maximum de la gaussienne évoluant avec le temps, x_o la profondeur du maximum au début de l'analyse et $< v >$ la vitesse de déplacement du profil de concentration.

Ce changement de variable permet de caractériser à tout temps *t* le profil comme une translation du profil au temps initial t_0.

On calculera donc <v> comme :

$$< v >= \frac{x_{0\,t_{recuit}} - x_0}{t_{recuit}} \qquad (13)$$

Détermination du coefficient de relâchement k

En supposant que le relâchement soit le seul mécanisme affectant les profils de concentrations, on a alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -kc \qquad (14)$$

Au cours d'un recuit d'une durée t_{recuit}, on observe une modification de la concentration totale, notée $C = \int c dx$, d'une valeur initiale C_0 à une valeur finale $C_{t_{recuit}}$. On peut alors déterminer k tel que :

$$C_{t_{recuit}} = C_0 e^{-kt} \Leftrightarrow \frac{ln\left(\frac{C_0}{C_{t_{recuit}}}\right)}{t_{recuit}} = k \qquad (15)$$

Calcul des incertitudes à l'aide de la propagation des erreurs

Afin d'estimer les incertitudes associées aux différents coefficients mesurés, nous avons appliqué la propagation des erreurs pouvant être décrite par l'équation :

$$\Delta f = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 \Delta x_i^2} \qquad (16)$$

Dans cette équation, Δf représente l'incertitude sur le coefficient calculé (D,<v> et k), dépendant de *n* variables x_i ($\sigma_{t_{recuit}}$, σ_0, $x_{o\,t_{recuit}}$, x_o, C_f et C_0)

En appliquant la formule de propagation des erreurs aux différents coefficients calculés, on peut déterminer l'incertitude sur chacun des paramètres. On trouve :

$$\Delta D = \frac{1}{t_{recuit}} \sqrt{\sigma_{t_{recuit}}^2 \times \Delta\sigma_{t_{recuit}}^2 + \sigma_0^2 \times \Delta\sigma_0^2}$$

$$\Delta < v >= \frac{1}{t_{recuit}} \sqrt{\Delta x_{o\ t_{recuit}}^2 + \Delta x_0^2} \qquad (17)$$

$$\Delta k = \frac{1}{t_{recuit}} \sqrt{\left(\frac{\Delta C_0}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_{t_{recuit}}}{C_{t_{recuit}}}\right)^2}$$

Annexe 6:

Libre parcours moyen de l'oxygène radicalaire dans le gaz UNGG radiolysé

Dans cette annexe, nous présentons le calcul permettant d'estimer le libre parcours moyen de l'oxygène radicalaire dans le gaz UNGG radiolysé. Ce calcul a pour objectif de montrer que lorsque le pic de Bragg dans le gaz pour les ions He^{2+} se situe à 2 ou 7 mm de l'interface graphite/gaz, les espèces radicalaires ne peuvent atteindre la surface de l'échantillon.

Nous faisons l'hypothèse que le milieu gazeux est composé uniquement de CO_2. Le libre parcours moyen est noté λ et se calcule selon la relation (1)*[P. W. Atkins et al., 1998]* :

$$\lambda = \frac{R \times T}{\sqrt{2} \times N_a \times \sigma \times P} \qquad (1)$$

Avec $$\sigma = \pi \times (d_1 + d_2)^2 \qquad (2)$$

R : Constante des gaz parfaits (8,31 J/mol/K)
T : Température du gaz (K)
N_a : Nombre d'Avogadro ($6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1})
σ : section de collision (m^2)
d_1 et d_2 : Diamètres des particules en collision (m)
P : Pression du gaz (Pa)

Ici, les diamètres de l'oxygène atomique et de la molécule de CO_2 sont respectivement de 140 et 429 pm. La pression du gaz dans la cellule d'irradiation est de 1300 mbars. A 25 et 500°C, λ vaut respectivement d'après les relations (1) et (2), 22 et 57 nm. Ainsi, le libre parcours moyen de l'oxygène est très inférieure au millimètre et les espèces radicalaire ne peuvent donc pas atteindre la surface du graphite lorsque le pic de Bragg se situe à 2 ou 7 mm de l'interface graphite/gaz.

Références :

[P.W. Atkins et al.], P.W. Atkins et al., 1998. Éléments de chimie physique. De Boeck Supérieur.

NOM : SILBERMANN Prénoms : Gwennaëlle	DATE de SOUTENANCE 15 Octobre 2013

TITRE : Effets de la température et de l'irradiation sur le comportement du ^{14}C et de son précurseur ^{14}N dans le graphite nucléaire.
Etude de la décontamination thermique du graphite en présence de vapeur d'eau.

Numéro d'ordre : 168-2013

DIPLOME DE DOCT.	DOCTEUR-INGENIEUR	DOCTORAT D'ETAT	DOCTORAT DE 3e CYCLE	Spécialité : Physico-chimie des Matériaux
X	☐	☐	☐	

Cote B.I.U. – Lyon : T 50/210/19 / et bis	CLASSE :

RESUME : Le démantèlement des réacteurs Uranium Naturel Graphite Gaz génèrera en France environ 23 000 tonnes de déchets radioactifs graphités. La gestion appropriée de ces déchets nécessite de déterminer leur inventaire radiologique et de disposer de données fiables sur la localisation et la spéciation des radionucléides (RN). Le ^{14}C a été identifié comme RN d'intérêt pour le stockage en raison de son inventaire initial important et du risque de présence d'une fraction organique mobile dans l'environnement, lors de la phase de stockage. A ce titre, l'objectif de cette thèse CIFRE, réalisée en partenariat avec EDF, est de mettre en œuvre des études expérimentales permettant de simuler et d'évaluer l'impact de la température, de l'irradiation et de la corrosion radiolytique du graphite sur le comportement migratoire en réacteur du ^{14}C et de son précurseur azote. Les données ainsi acquises sont intégrées dans la deuxième partie de ce travail consacrée à l'étude d'un procédé de décontamination thermique du graphite en présence de vapeur d'eau. La démarche expérimentale consiste à simuler respectivement la présence de ^{14}C et de ^{14}N par implantation ionique de ^{13}C et d'azote (^{14}N ou ^{15}N) dans un graphite de rondin SLA2 vierge.

Cette étude montre que dans la gamme de températures du graphite en réacteur (100 – 500°C) et en absence de corrosion radiolytique, le ^{13}C est stable thermiquement quel que soit l'état de structure du graphite. En revanche, les expériences d'irradiation du graphite chauffé à 500°C au contact d'un gaz représentatif du caloporteur radiolysé montrent le rôle synergique joué par les espèces oxydantes et l'endommagement du graphite favorisant la mobilité du ^{13}C par gazéification des surfaces et/ou oxydation sélective du ^{13}C plus faiblement lié.
En ce qui concerne l'azote constitutif, il a tout d'abord été démontré que sa concentration en surface atteint plusieurs centaines de ppm (< 500 ppm at.) et décroît en profondeur jusqu'à environ 160 ppm at.. Contrairement au ^{13}C implanté, l'azote implanté migre à 500°C lorsque le graphite est fortement déstructuré (environ 8 dpa) alors qu'il reste stable pour un taux de déstructuration moindre (0,14 dpa). Les expériences montrent également le rôle synergique des excitations électroniques et de la température qui accélèrent le transport de l'azote vers la surface du graphite. Cette migration de l'azote semble se faire sous forme moléculaire d'espèces C-N, C=N voire C≡N. Après huit heures d'irradiation ces espèces ne sont toutefois pas ou peu relâchées et restent bloquées à la surface.

L'étude du procédé de décontamination thermique en présence de vapeur d'eau a nécessité la mise en place d'un dispositif de thermogravimétrie couplé à un générateur de vapeur d'eau ainsi que l'optimisation des paramètres de l'étude. Les influences de la température (700°C et 900°C) et de l'humidité relative (50 % HR et 90 % HR) ont été testées à un débit de gaz humide fixe de 50 mL/min. Dans ces conditions, l'oxydation sélective du carbone implanté a été confirmée.

MOTS-CLES : Carbone 14 – Graphite nucléaire – Réacteur UNGG - Démantèlement - Déchets nucléaires – Corrosion Radiolytique - Décontamination

Directeurs de recherches : Nathalie Moncoffre et Nelly Toulhoat

Composition du jury : S.E. Donnelly – G. Laurent – S. Lucas – P. Rairoux – P. Simon	278 pages